Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

182. BAND, 2. HEFT

MIT 14 TEXTABBILDUNGEN

(ABGESCHLOSSEN AM 9. JUNI 1961)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J.F. BERGMANN · MÜNCHEN

1961

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials zur Ermöglichung rascher Veröffentlichung zwanglos in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901; Fernschreibnummer 04-61723
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301; Fernschreibnummer 01-83319

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 182 **Inhaltsverzeichnis** Heft 2

Originalabhandlungen

Seite

Uhlich, U., und G. Kresze, Anwendung der Hammett-Gleichung als mögliche Hilfe bei der Festlegung einer NO_2-Deformationsfrequenz in aromatischen Nitroverbindungen. Mit 1 Textabbildung 81

Helbig, W., Ultramikroanalytische Arbeitsverfahren. III. Mitteilung. Beitrag zur potentiometrischen Plutoniumbestimmung im Mikrogramm-Maßstab. Mit 3 Textabbildungen 84

Szabadváry, F., J. Takács und L. Erdey, Untersuchung und analytische Anwendung der p-Hydroxy-m-nitrophenylarsonsäure. Mit 1 Textabbildung 88

Korkisch, J., Spektrophotometrische Methode zur Bestimmung von Mikrogrammmengen Titan mit dem Azofarbstoff Solochromschwarz RN. Mit 1 Textabbildung 92

Khalifa, H., and S. W. Bishara, Solochrome Violet R.S. as a New Colorimetric Reagent. Part III. Microdetermination of Molybdenum. With 4 Figures in the Text 96

Fortsetzung Seite 3

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

Anwendung der Hammett-Gleichung als mögliche Hilfe bei der Festlegung einer NO_2-Deformationsfrequenz in aromatischen Nitroverbindungen

Von
URSULA UHLICH und GÜNTER KRESZE

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 25. Januar 1961)

Bekanntlich hängen Deformationsschwingungen von mehratomigen Gruppen in organischen Molekülen oft viel stärker in ihrer Lage von der gesamten Konstitution der betreffenden Verbindung ab als die Valenzschwingungen derselben Gruppe. Diese starke Konstitutionsabhängigkeit kann bei kompliziert gebauten Verbindungen eine sichere Zuordnung der Deformationsschwingungsbanden im IR-Spektrum verhindern; andererseits sollte sie, falls die Zuordnung gelingt, bei der Analyse und Konstitutionsermittlung solcher Verbindungen von Nutzen sein: Ist die *Gegenwart* einer mehratomigen Gruppe, welcher überhaupt charakteristische Schwingungen zugeordnet werden können, durch das Auftreten typischer Valenzschwingungsbanden nachweisbar, so sollte die Lage der Deformationsschwingungsbanden Hinweise auf *Einbau* der Gruppe in das Molekül geben.

Wir haben nun versucht, bei Nitroverbindungen als erstem Beispiel die Arbeitshypothese zu prüfen, daß auch Deformationsschwingungsbanden — wie die Valenzschwingungsbanden — in ihrer Lage gesetzmäßig von den polaren Effekten des Molekülrestes abhängen, und daß diese Abhängigkeit z. B. die Festlegung einer der Deformationsschwingungen der NO_2-Gruppe erlaubt.

Bei einfachen aliphatischen Nitroverbindungen wird einer $\delta(NO_2)$-Schwingung eine IR-Absorptionsbande im Bereich 600—700/cm zugeordnet — bei Nitromethan 658[6] bzw. 647/cm[8] —, der eine Ramanlinie zwischen 603—656 cm^{-1} entspricht[9]. Bei Nitrobenzol und seinen Derivaten können in dem genannten Bereich zusätzlich Banden auftreten, die von Kernschwingungen herrühren. Nach Berechnungen bei den Methyl- und Halogenbenzolen sind zu erwarten: bei monosubstituierten Verbindungen[5] die Banden ω_{10} 806—654; ω_{23} 622—611 cm^{-1} und ω_{29} 694—683/cm; bei den p-disubstituierten Verbindungen[4] die Bande ω_{12} 643—634/cm,

außer gegebenenfalls den Banden der stark massenabhängigen Schwingungen ω_5 und ω_{22}. Bei m-disubstituierten Benzolen sind nach LECOMTE[3] im genannten Bereich 2 IR-Banden, 680—690 und 650—740/cm zu erwarten, von denen die zweite in ihrer Lage substituentenabhängig ist. Falls daher bei substituierten Nitrobenzolen mehrere Banden im Bereich 600—700/cm auftreten, ist für die Erkennung der $\delta(NO_2)$-Bande ein Kriterium notwendig, das eine Unterscheidung dieser Schwingung von den Benzolkernschwingungen erlaubt. Wir haben dazu angenommen, daß die $\delta(NO_2)$-Bande — anders als die übrigen Absorptionen in diesem Bereich — in ihrer Lage durch die *polaren Effekte* der Zweitsubstituenten am Benzolkern bestimmt wird, wie sie durch die σ-Konstanten der Hammettschen Gleichung wiedergegeben werden. Bei den NO_2-*Valenz*schwingungen trifft diese Annahme zu: WITTEK[10] hat dies an den Ramanspektren von Nitrobenzolen, BROWN[1] an den IR-Banden gezeigt, auch sonst[2,7] ist bei diesen Schwingungen ein Einfluß von mesomeren und auch sterischen Effekten festgestellt worden.

Wir haben nun im KBr-Bereich (450—750/cm) die IR-Spektren von 61 meist aromatischen Nitroverbindungen untersucht und bei 59 dieser Verbindungen im Bereich 600—700/cm eine oder mehrere Banden gefunden. Bei 17 einfachen substituierten Nitrobenzolen wurde die Abhängigkeit der Lage dieser Banden von den Hammettschen σ-Konstanten geprüft. Die Ergebnisse zeigen die folgende Tabelle und die Abb. 1.

Tabelle

Frequenzen, σ-Werte und Extinktionskoeffizienten von Verbindungen $XC_6H_4NO_2$

X	ν in KBr* (cm^{-1})	ν in Dioxan		ε_{max}**	Andere Banden zwischen 695—650 cm^{-1}
		(cm^{-1})	σ		
p-NH_2	695	694	−0,66	79	672 (sh)
p-$N(CH_3)_2$	694	693	−0,60	10	
p-OCH_3	691	691	−0,268	45	
p-CH_3	683	683	−0,170	24	
m-NH_2	669	675	−0,161	114	
H	679	680	0	76	
m-OH	671	673	+0,104	105	
p-CH_2Cl	671	677	+0,184	30	
p-CHO	677	682	+0,216	40	665 (sh)
p-Cl	675	678	+0,227	33	
p-Br	674	675	+0,232	27	
m-OCH_3	675	673	+0,280	77	
m-$COCH_3$	678; 661	678; 665	+0,306	102; 63	
m-CHO	677; 667	675; 668	+0,355	70; 72	644 (44)
m-COOH	662	666	+0,355	29	645 (88)
m-Br	664	665	+0,391	64	649 (15)
m-NO_2	650	652	+0,710	14	

* oder als Film; ** in Liter/Mol. cm.

Die Lage einer der Banden zwischen 600 und 700/cm ist danach sowohl im festen Zustand (in KBr) als auch in Dioxanlösung angenähert linear von der Größe des σ-Wertes abhängig, wird also, wie oben angenommen, durch die polaren Effekte der Zweitsubstituenten am Benzolkern auf die Elektronenstruktur der Nitrogruppe bestimmt. Daher sollte

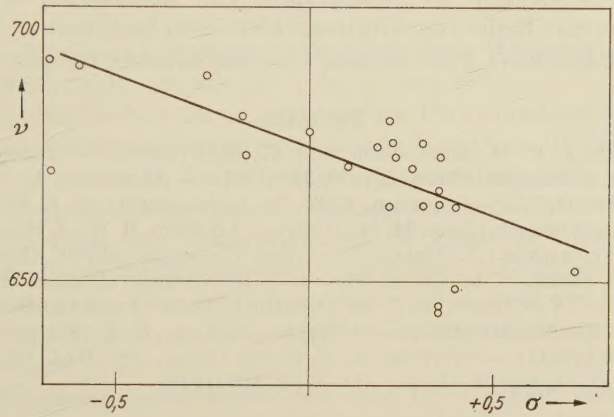


Abb. 1. σ-Werte und Lage (ν) der IR-Banden zwischen 640 und 700/cm bei Nitrobenzolen

der Bande auch eine Schwingung entsprechen, an der die Atome der Nitrogruppe stark beteiligt sind; in Analogie zu den Zuordnungen bei einfachen aliphatischen Nitroverbindungen sollte sie auf eine der Deformationsschwingungen der Nitrogruppe zurückzuführen sein. Die Beziehung zwischen σ-Wert und ν erlaubt in den Fällen, in denen im Bereich 600—700 cm^{-1} mehrere Banden auftreten, eine Auswahl der $\delta(NO_2)$ (siehe Tabelle) zu treffen. Nur bei m- und p-Nitrobenzaldehyd und m-Nitroacetophenon, bei denen auch eine C = O-Bande im gleichen Gebiet liegt, ist eine sichere Erkennung der $\delta(NO_2)$ nicht möglich.

Außer den polaren Effekten von Zweitsubstituenten scheinen auch die sterischen Verhältnisse die Bandenlage zu beeinflussen, eine sterische Hinderung der Mesomerie verursacht hier eine Verschiebung zu kleinen Frequenzen:

Nitrotoluole: p-683/cm, o-665/cm; Nitrophenole: p-692/cm o-662/cm; Nitrobenzol 679/cm; α-Nitronaphthalin 656/cm; 9-Nitroanthracen 640/cm (?).

Für eine Reihe von Nitroverbindungen wurde der Extinktionskoeffizient dieser „$\delta(NO_2)$"-Bande aus Messungen an Dioxanlösungen verschiedener Konzentration bestimmt; das Beersche Gesetz wird in allen Fällen erfüllt. Ausgewertet wurden die ε-Werte im Absorptionsmaximum (vgl. Tabelle). Eine analoge Beziehung zu den σ-Werten wie für die Frequenzen besteht nicht, obwohl die Einzelwerte charakteristische Unterschiede zeigen.

Zusammenfassung

Bei Nitrobenzolen treten im IR-Spektrum zwischen 600—700 cm^{-1} Banden auf, deren Lage eindeutig von den polaren Effekten (σ-Werten) der Zweitsubstituenten am Benzolkern abhängig ist. Diese Abhängigkeit erlaubt eine Zuordnung der beobachteten Bande zu einer der Deformationsschwingungen der Nitrogruppe. Die Intensitäten der Bande werden für eine Reihe von Nitrobenzolderivaten bestimmt.

Wir danken Herrn Prof. Luther, Clausthal-Zellerfeld, für eine fruchtbare Diskussion.

Literatur

[1] Brown, J. F.: J. Amer. chem. Soc. **77**, 6341 (1955). — [2] Franck, B., H. Hörmann u. S. Scheibe: Chem. Ber. **90**, 330 (1957). — [3] Lecomte, J.: C. R. Acad. Sci. **204**, 1186 (1937). — [4] Schmid, E. W., u. J. Brandmüller: Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64**, 940 (1960). — [5] Schmid, E. W., J. Brandmüller u. G. Nonnenmacher: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64**, 726 (1960). — [6] Smith, P. L., Ch. Y. Pan u. J. R. Nielsen: J. chem. Physics **18**, 706 (1950). — [7] Van Ween, A., P. E. Verkade u. B. M. Wepster: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **76**, 801 (1957). — [8] Wells, A. J., u. E. B. Wilson: J. chem. Physics **9**, 314 (1941). — [9] Wittek, H.: Z. physik. Chem., Abt. B **51**, 187 (1941). — [10] Wittek, H.: Z. physik. Chem., Abt. B **52**, 315 (1942).

Dr. G. Kresze,
Organ.-chem. Institut der Technischen Universität, Berlin-Charlottenburg 2, Straße des 17. Juni Nr. 115 (Chemiegeb.)

Zentralinstitut für Kernphysik Rossendorf, Bereich Radiochemie
(Bereichsleiter Prof. Dr.-Ing. K. Schwabe)

Ultramikroanalytische Arbeitsverfahren

III. Mitteilung*

Beitrag zur potentiometrischen Plutoniumbestimmung im Mikrogramm-Maßstab

Von
W. Helbig

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 30. Januar 1961)

Niedere Wertigkeitsstufen des Plutoniums, z. B. Pu^{3+}, lassen sich mit einer ganzen Reihe von Oxydationsmitteln rasch oxydieren. Derartige Reaktionen können potentiometrisch ausgewertet werden. Als Oxydationsmittel für potentiometrische Titrationen des Pu^{3+}-Ions sind

* II. Mitteilung: W. Helbig: diese Z. **182**, 19 (1961).

BrO_3^-, $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^- und Ce^{4+} geeignet. Ce^{4+} scheint besonders vorteilhaft, $Cr_2O_7^{2-}$ und BrO_3^- geben kleinere Potentialsprünge bzw. schleppende Potentialeinstellung. Die Titration mit $KMnO_4$ könnte durch gegebenenfalls anwesendes Cl^- gestört werden.

Eine Weiteroxydation des während der Titration entstehenden Pu^{4+} zu PuO_2^{2+} ist möglich, verläuft jedoch in schwefelsaurer Lösung sehr langsam[1].

Die Reduktion der Plutoniumlösung beliebigen Wertigkeitszustandes zu Pu^{3+} gelingt z. B. mit SO_2, Ti^{3+}, Zn, J^- und Cr^{2+}.

Auf die Möglichkeit der oxydimetrischen Plutoniumbestimmung mit Ce^{4+} in schwefelsaurem Medium weist bereits Koch[1] hin, der Milligrammmengen von, vorher im Jones-Reduktor hergestelltem Pu^{3+}, gegen Ferroin als Redoxindicator titriert. Mikrogrammengen von Plutonium lassen sich wegen der Adsorptionsverluste kaum im Metallreduktor reduzieren. Beim Einsatz der oben angeführten Reduktionsmittel, die im allgemeinen im Überschuß verwendet werden, muß der Rest, wenn man Rücktitrationen vermeiden will, vor der Titration quantitativ entfernt werden.

Als geeignetes Agens erwies sich eine Cr^{2+}-Lösung, deren Faktor nicht bekannt zu sein braucht, wenn sie nur im Überschuß verwendet wird. Eine besondere Entfernung des überschüssigen Reduktionsmittels ist nicht erforderlich, da infolge der relativ großen Probenoberfläche beim Arbeiten im Mikroconus der nach vollständiger Reduktion des Plutoniums in den 3wertigen Zustand verbleibende Cr^{2+}-Überschuß sehr schnell und quantitativ vom Luftsauerstoff oxydiert wird. Der Verlauf dieser Oxydation kann mit der Potential-Zeitkurve verfolgt werden. Es ist unwahrscheinlich, daß der Potentialverlauf von Pu-Redox-Potentialen indiziert wird, da sich Pu^{3+} nur langsam durch Luftsauerstoff oxydiert.

Der Reaktionsverlauf läßt sich schematisch folgendermaßen darstellen:

$$PuO_2^{2+} + 4\,H^+ + 3\,Cr^{2+} \rightarrow Pu^{3+} + 3\,Cr^{3+} + 2\,H_2O \quad \left.\right\} \text{Reduktion der}$$
$$Pu^{4+} + Cr^{2+} \rightarrow Pu^{3+} + Cr^{3+} \quad \left.\right\} \text{Probe}$$
$$2\,Cr^{2+} + 2\,H^+ + 0{,}5\,O_2 \rightarrow 2\,Cr^{3+} + H_2O \quad \text{Oxydation des Reduktionsmittelüberschusses}$$
$$Pu^{3+} + Ce^{4+} \rightarrow Pu^{4+} + Ce^{3+} \quad \text{Titration der Probe}$$

Das Verfahren ist außerordentlich einfach und schnell durchführbar.

Ausführung

Apparatur. *Volumenmessung, Elektroden und Rührung* der Probe wie in Mitteilung II beschrieben.

Potentialmessung. Der Potentialverlauf wurde mit einem p_H-Meßverstärker Typ MV 11 S von Clamann und Grahnert, Dresden verfolgt.

Als Reduktor zur Cr^{2+}-Darstellung diente eine mit amalgamiertem Zink gefüllte Bürette, aus der unmittelbar vor Gebrauch die aus $Cr_2(SO_4)_3$ entstandene Cr^{2+}-Lösung in die Mikropipette übergeführt wurde. Sowohl Reduktion als auch Titration wurden wiederum im Mikroconus innerhalb der Feuchtekammer und auf dem Tisch eines Mikroskopes durchgeführt.

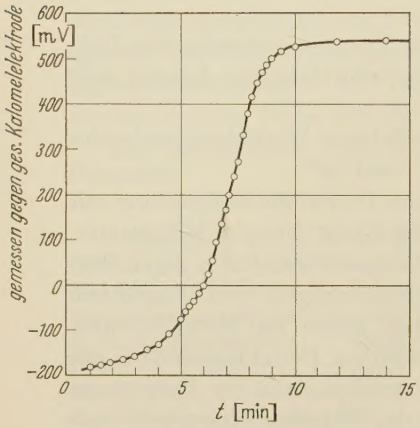


Abb. 1. Luftoxydation des Cr^{2+}-Überschusses, dargestellt durch die Potentialänderung als Funktion der Zeit (Indicatorelektrode: Pt)

Arbeitsvorschrift. Die Plutoniumlösung kann als Perchlorat, Sulfat oder Chlorid vorliegen. Sie wird in 80—300 nl Schwefelsäure, die sich bereits im Conus befinden, einpipettiert und anschließend mit 90—180 nl einer 0,1 n H_2SO_4-sauren Chromlösung versetzt, die vorher einen mit amalgamiertem Zink beschickten Reduktor passiert hat. Sofort nach der Cr^{2+}-Zugabe werden die Elektroden eingeführt und unter Rühren das Potential gemessen. Es muß, wenn wie gefordert Cr^{2+}-Überschuß vorhanden ist, einige Zeit nahezu konstant bleiben, dann aber, infolge schneller Verarmung an Cr^{2+} durch Luftoxydation, sehr rasch ansteigen (Abb. 1). Sobald das Potential wiederum konstant bleibt, ist alles überschüssige Reduktionsmittel beseitigt, und das gebildete Pu^{3+} kann mit 0,025—0,00625 n Ce^{4+}-Lösung titriert werden. Je nach vorliegender Plutoniummenge soll das Titrationsvolumen 0,4 bis 0,7 μl betragen. Im Äquivalenzpunkt wird ein scharfer Potentialsprung erhalten. Schutzgas ist nicht erforderlich.

Ergebnisse

Zur Durchführung der Analysen und zur Kontrolle hinsichtlich möglicher systematischer Fehler wurden Plutoniumstandardlösungen hergestellt, deren Plutoniumgehalt gravimetrisch durch ein Makroverfahren bestimmt worden war. Die verwendeten Lösungen enthielten 2,98 bzw. 0,443 mg Pu/ml Lösung:

Tabelle 1. *Versuchsreihe I (Abb. 2)*

Die zu titrierende Lösung war, nachdem sie mit 180 nl 0,05 n Cr^{2+}-Lösung versetzt wurde, etwa $4{,}7 \cdot 10^{-3}$ molar an Pu^{3+} und enthielt etwa $3{,}4 \cdot 10^{-9}$ Äquivalente Pu^{3+}

Pu vorgelegt ng	Pu gefunden ng	Fehler %	Pu vorgelegt ng	Pu gefunden ng	Fehler %
794,4	737,3	−7,2	810,6	769,0	−5,0
755,4	736,4	−2,5	754,6	724,3	−4,0
788,3	747,4	−5,0	805,1	864,3	+5,1
782,9	767,1	−1,9	808,2	802,8	−0,7
779,3	759,9	−2,6	781,9	761,8	−2,5
789,7	823,1	+4,2	807,4	802,4	−0,6
815,1	748,3	−8,2	780,3	808,4	+3,6
815,9	747,9	−8,3	789,6	807,6	+2,3
707,0	724,8	+2,6	800,2	775,2	−3,1
776,7	762,6	−1,8	783,3	770,8	−1,6

Tabelle 2. *Versuchsreihe II (Abb. 3)*
Die zu titrierende Lösung enthielt etwa $5 \cdot 10^{-10}$ Äquivalente Pu und war nach Zusatz von 90 nl Cr^{2+}-Lösung $1 \cdot 10^{-3}$ molar an Pu^{3+}

Pu vorgelegt ng	Pu gefunden ng	Fehler %	Pu vorgelegt ng	Pu gefunden ng	Fehler (%)
114,1	133,6	+16	115,8	126,5	+ 9
113,9	130,9	+15	116,8	136,6	+17
116,5	123,1	+ 6	118,1	125,4	+ 6
113,3	128,6	+13	116,7	127,3	+ 9
117,6	128,4	+ 9	109,8	121,4	+11
116,5	129,1	+12	119,2	127,8	+ 7

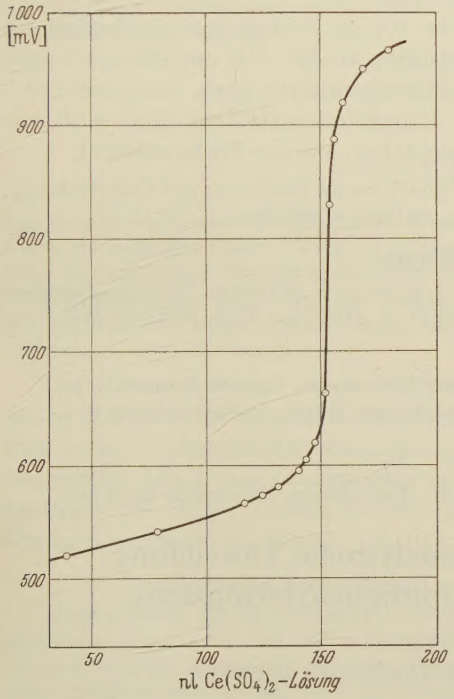


Abb. 2. Potentiometrische Titration von 800 ng Pu^{3+} mit 0,025 n Ce^{4+}-Lösung

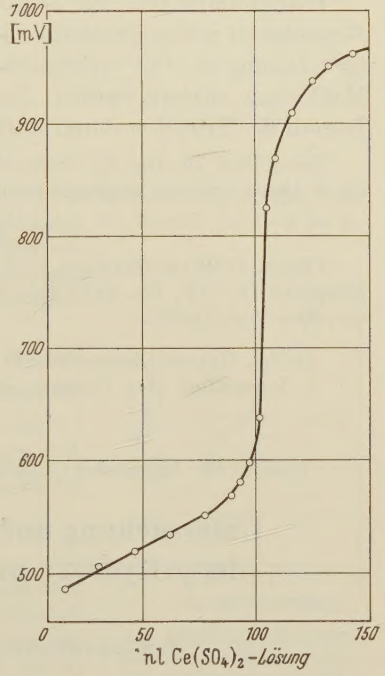


Abb. 3. Potentiometrische Titration von 115 ng Pu^{3+} mit 0,00625 n Ce^{4+}-Lösung

Tabelle 3. *Untersuchung der Titrationsstörung durch Fremdionen*
Von den Anionen stören Nitrat und Phosphat, unter den Kationen all die Elemente, die von Cr^{2+} reduziert bzw. anschließend von Ce^{4+} oxydiert werden, z. B. Au, Ru, U

Fremdionenzusatz ng		Pu vorgelegt ng	Pu gefunden ng	Fehler %
Mn	999	786,4	763,8	− 3
Au	900	810,0	914,3	+13
Ru	450	761,0	1077,0	+40!

Fehlerbetrachtung

Die mittleren Fehler der Einzelbestimmung betragen:

Titrationsreihe I (800 ng Pu) $\pm$ 4,4%
Titrationsreihe II (120 ng Pu) $\pm$ 12,0%.

Für das Zustandekommen dieser Fehler gelten die in der II. Mitteilung angeführten Gründe. Da bei der Reaktion $Pu^{3+} \rightarrow Pu^{4+}$ lediglich ein Äquivalent Oxydationsmittel je Mol Plutonium verbraucht wird, steigen die Fehler der Volumenmessung, bzw. werden stärker verdünnte Meßlösungen notwendig.

Zusammenfassung

Plutoniumproben bis herab zu 0,1 μg können mit befriedigender Genauigkeit potentiometrisch bestimmt werden. Die mit überschüssiger Cr^{2+}-Lösung zu Pu^{3+} reduzierte Plutoniumprobe kann mit einer Ce^{4+}-Maßlösung titriert werden. Der Reduktionsmittelüberschuß wird vor Beginn der Titration durch Luftoxydation aus der Probe entfernt.

Herrn Prof. Dr.-Ing. K. Schwabe bin ich für die Förderung und Unterstützung, die er diesen Arbeiten entgegenbrachte, zu Dank verpflichtet.

Literatur

[1] Koch, C. W.: in Seaborg, G. T., J. Katz u. W. Manning, The Transuranium Elements, Div. IV, Vol. 14B, Part I u. II, S. 1137 New York, McGraw-Hill Book Co., New York 1949.

Dr. W. Helbig, Zentralinstitut für Kernphysik, Bereich Radiochemie, Rossendorf über Dresden—Bad Weißer Hirsch, Postschließfach 19

Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität Budapest

Untersuchung und analytische Anwendung der p-Hydroxy-m-nitrophenylarsonsäure

Von
F. Szabadváry, J. Takács und L. Erdey

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 15. Februar 1961)

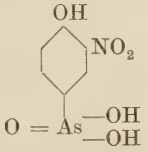
Wir erhielten den Auftrag ein rasches Verfahren für die Bestimmung der p-Hydroxy-m-nitro-phenylarsonsäure, die ein Zwischenprodukt bei der Arzneimittelfabrikation darstellt, zu suchen. Im Laufe dieser Untersuchungen wurde gefunden, daß sich p-Hydroxy-m-nitro-phenylarsonsäure als eine 3basische Säure unter Anwendung von geeigneten Indicatoren glatt titrieren läßt, weiterhin, daß sie mit geeigneten Metallösungen gravimetrisch zu bestimmen ist[4]. Diese Beobachtung legte den Gedanken

nahe, zu versuchen, wie sich p-Hydroxy-m-nitro-phenylarsonsäure als gravimetrisches Reagens verwenden lasse.

Für qualitative Zwecke wurde die Verbindung schon früher empfohlen und zwar von KAPULITZAS[2] zum Zirkonium-, von PAVELKA u. KOLMER[5] zum Cadmiumnachweis. PORTNOV[6] entwarf mit Hilfe des Reagenses eine Methode zur Zinnbestimmung. Er fällte Zinn(IV) mit p-Hydroxy-meta-nitro-phenylarsonsäure, löste dann den Niederschlag in Salzsäure und titrierte das Zinn bromatometrisch.

Untersuchung des Reagenses

Die technische p-Hydroxy-meta-nitro-phenylarsonsäure läßt sich aus salpetersaurer Lösung umkristallisieren. Man erhält schneeweiße seidenglänzende Kristalle von der Zusammensetzung



und dem Molekulargewicht 263,026. In Wasser von 20° C sind 6,66 g/l löslich. Die Farbe der wäßrigen Lösung (0,025 m) ist p_H-abhängig, im Bereich p_H 2—5 ist sie gelb, darüber orange. LORENZ u. SCHMIDT[3] stellten die 3 Natriumsalze der Säure her, das Mononatriumsalz war hellgelb, das Dinatriumsalz orange, das neutrale Salz orange, beim Erwärmen rot.

Die Titrationskurve einer 0,025 m Säurelösung mit 0,1 n Lauge, aufgenommen zwischen Glas- und Kalomelelektroden, ist in Abb. 1 dargestellt. Die 3 Äquivalenzpunkte zeigen sich deutlich, die ihnen entsprechenden p_H-Werte betragen der Reihe nach 4,05, 7,0, 10,1.

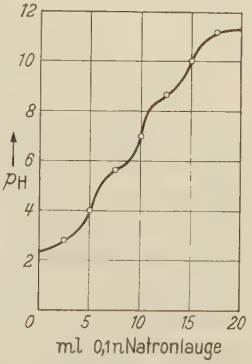


Abb. 1. Titration einer 0,025 m Lösung von p-Hydro-m-nitro-phenylarsonsäure mit 0,1 n Natronlauge

Analytische Anwendung

Reagenslösung. 26,3 g p-Hydroxy-m-nitro-phenylarsonsäure wurden in 300 ml n-Natriumhydroxydlösung gelöst, die Lösung mit weiterem Reagenszusatz gegen Lackmus neutralisiert und mit Wasser auf 1 l verdünnt. Die Reagenslösung ist längere Zeit beständig.

Qualitative Versuche. Nach den durchgeführten Versuchen bildet das Reagens mit Blei-, Kupfer(II)-, Quecksilber(II)-, Cadmium-, Nickel(II)-, Kobalt(II)- und Zinkionen bei p_H-Werten über 2,5 Niederschläge. Bei höheren p_H-Werten ändert sich die Farbe der Niederschläge, offensichtlich infolge Änderung ihrer Zusammensetzung.

Zinn(II)-, Eisen(III)-, Zinn(IV)-, Zirkonium und Thoriumionen geben auch in stark saurer Lösung Niederschläge, während Silber-, Uranyl- und Magnesiumionen nur in neutraler Lösung reagieren.

Bleibestimmung

Zur Untersuchung der Versuchsumstände und der Zusammensetzung der mit 2wertigen Ionen gebildeten Niederschläge wurde eine 0,1 m Bleiacetatlösung als Modell angewandt.

10 ml dieser Lösung wurden mit 90 ml entsprechender Pufferlösungen und 15 ml Reagenslösung versetzt, der Niederschlag in einen Glasfiltertiegel G 4 filtriert, mit Wasser gewaschen und bei 105°C getrocknet. Die Gewichte der auf diese Weise bei verschiedenen p_H-Werten gefundenen Niederschläge sind in Tab. 1 zusammengestellt. 10 ml Bleiacetatlösung enthalten 207,21 mg Blei, diese bilden theoretisch 468,22 mg des sekundären Salzes oder 380,54 mg des neutralen tertiären Salzes. Wie aus der Tabelle zu sehen, scheidet also im p_H-Gebiet 2,5—5,5 das sekundäre Salz, im p_H-Gebiet 6,0—7,0 das neutrale Salz aus.

Tabelle 1. *Gewicht der Bleiniederschläge mit p-Hydroxy-m-nitrophenylarsonsäure in Abhängigkeit vom p_H-Wert der Lösung*

p_H	Niederschlag mg	p_H	Niederschlag mg
1,0	—	4,5	466,1
1,5	—	5,0	466,6
2,0	—	5,5	465,7
2,5	463,1	6,0	372,4
3,0	462,9	6,5	371,7
3,5	463,3	7,0	371,9
4,0	462,7	7,5	372,1

Tabelle 2. *Bleibestimmung*

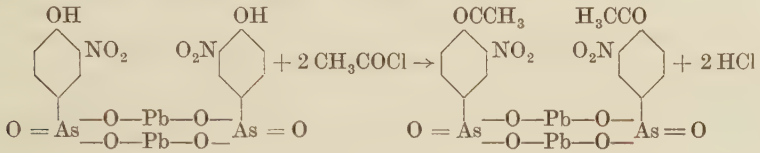
Sollwert mg	Gefunden mg	p_H	Abweichung %
380,5	368,2	6,5	—3,2
234,1	233,5	4,5	—0,4
468,2	466,5	4,5	—0,4
936,4	931,3	4,5	—0,6

Nun wurden verschiedene Mengen des Bleisalzes bei p_H 6,5 bzw. 4,5, also in beiden Formen gefällt. Es zeigte sich, daß das neutrale Salz umständlicher zu filtrieren war und weniger genaue Ergebnisse lieferte als die Bestimmung in Form des sauren Salzes (Tab. 2). Diese Art der Bestimmung ist also vorzuziehen.

Verfahren. Die höchstens 0,5 g Blei enthaltende Bleisalzlösung von 50 ml Volumen wird mit 150 ml Pufferlösung vom p_H-Wert 4,4 (37 ml 0,2 n Natriumacetatlösung + 63 ml 0,2 n Essigsäure) und 30 ml Reagenslösung versetzt, dann für 30 min aufs Wasserbad gesetzt, durch einen Glasfiltertiegel G 4 filtriert, mit kaltem Wasser gewaschen, bei 105° C getrocknet und gewogen. Der stöchiometrische Umrechnungsfaktor auf Pb ist 0,44255.

Die Ergebnisse der Bleibestimmung entsprachen also gut der angenommenen Zusammensetzung des sauren Salzes, daß dieses nämlich aus 2 Atomen Metall und 2 Molekülen Säure besteht. Diese Zusammensetzung wurde auch durch die Analyse des getrockneten Salzes bewiesen, da sowohl die Blei-, als auch die Arsenbestimmung der Voraussetzung entsprachen. Es war aber noch zu klären, an welche der 3 Protonen der p-Hydroxy-m-nitrophenylarsonsäure sich das Blei bindet. Dabei wurde von vornherein vermutet, daß das Phenolhydroxyl frei bleibe. Um dies zu beweisen, ließ man eine bekannte Menge des Bleisalzes mit Acetylchlorid

reagieren. Das ölige Produkt wurde auf Wasser gegossen, die ausgeschiedenen weißen Kristalle wurden gesammelt und gewogen. Der Acetylierung konnte nur das phenolische Hydroxyl unterliegen und dies nur, wenn es frei vorlag. In diesem Fall mußte aber der Reaktionsgleichung gemäß 936,45 g Bleisalz 1020,44 g Acetylbleisalz liefern:



Die in Tab. 3 dargestellten Ergebnisse zeigen, daß dies zutrifft.

Tabelle 3. *Acetylieren des Bleisalzes*

Eingewogen Bleisalz mg	Gefunden Acetylbleisalz mg	Sollwert mg	Abweichung %
865,2	933,0	924,8	−1,1
977,4	1050,5	1065,1	−1,4
584,6	632,9	642,5	−1,5

Es wurde noch die Löslichkeit des sekundären Bleisalzes bestimmt, indem davon 2 g mit 100 ml Wasser 2 Std lang geschüttelt wurden. Nach dem Filtrieren wurde im Filtrat das Blei komplexometrisch mit 0,01 m ÄDTA-Lösung bestimmt. Der Durchschnittsbleigehalt ergab sich zu 0,89 mg Pb, dieser Wert entspricht einer Löslichkeit von $9{,}5 \cdot 10^{-7}$ Mol/l; demgemäß beträgt der Wert des Löslichkeitsproduktes $8{,}1 \cdot 10^{-17}$.

Bestimmung anderer 2wertiger Metalle (Zn, Cd, Cu, Mn, Hg)

Die bei der Bleibestimmung gemachten Erfahrungen ließen sich bei der Bestimmung weiterer 2wertiger Metalle mit Erfolg heranziehen.

Tabelle 4. *Molgewichte und stöchiometrische Faktoren*

Salz mit Metall	Molgewicht	Stöchiometrischer Faktor Me/Niederschlag
Zn	652,78	0,2003
Cd	746,84	0,3010
Cu	649,10	0,1959
Hg	923,24	0,4345
Mn	631,88	0,1738
Sn	759,49	0,3123
Zr	613,24	0,1487
Th	754,14	0,3077

Tabelle 5. *Metallbestimmungen mit p-Hydroxy-m-nitrophenylarsonsäure*

Metall	Gefunden Niederschlag mg (Mittelwerte)	Sollwert mg	Abweichung (%)
Zn	162,8	163,2	−0,2
Zn	325,1	326,4	−0,4
Cd	185,6	186,7	−0,6
Cu	160,6	162,2	−1,0
Cu	323,3	324,4	−0,3
Cu	653,0	648,8	+0,7
Hg	228,8	230,8	−0,9
Mn	160,7	161,5	−0,5

Zink-, *Cadmium-*, *Kupfer-*, *Mangan-* und *Quecksilber(II)-ionen* sind genau auf die gleiche Art zu bestimmen wie das Blei, nur soll man in der Wärme fällen. Die Molekulargewichte und stöchiometrischen Faktoren sind in der Tab. 4, die Bestimmungsgenauigkeiten der Tab. 5 zu entnehmen.

Zinnbestimmung. Zinn(II)-ionen werden durch p-Hydroxy-m-nitrophenylarsonsäure ebenfalls quantitativ gefällt. Der Niederschlag scheidet sich schon in n Salzsäure ab. Die Abweichung des Mittelwertes vom Sollwert betrug bei der Zinnbestimmung $-0{,}5\%$.

Thorium- und Zirkoniumbestimmung. Bei den sekundären Verbindungen des Zirkoniums und Thoriums entfällt ein Atom Metall auf 2 Moleküle der Säure. Dies wurde auch durch die Analyse der entsprechenden Verbindungen bewiesen. Beide Verbindungen werden zwischen p_H 2 bis 3 gefällt.

Nickel und Kobalt geben bei p_H 4—6 auch einen Niederschlag, der Fehler der Bestimmung ist aber so groß, daß das Verfahren für analytische Zwecke nicht angewandt werden kann. Die mit Silber und Eisen(III) erhaltenen Niederschläge zeigten keine stöchiometrische Zusammensetzung.

Zusammenfassung

Die p-Hydroxy-m-nitrophenylarsonsäure läßt sich als 3 basische Säure titrieren. Sie gibt mit zahlreichen Metallionen Niederschläge. Die entsprechenden sauren Salze eignen sich gut zur gravimetrischen Bestimmung von Pb, Zn, Cd, Hg^{II}, Mn, Sn, Zr und Th.

Literatur

[1] Conant, J. B.: J. Amer. chem. Soc. **41**, 435 (1919). — [2] Kapulitzas, H.: Diss., Universität Wien, 1930. — [3] Lorenz, R., u. E. Schmidt: Z. allg. anorg. Chem. **111**, 179 (1920); **112**, 215 (1920). — [4] Pálfi, V.: Diplomarbeit, Techn. Univ. Budapest 1956. — [5] Pavelka, F., u. E. Kolmer: Mikrochemie **8**, 227 (1930); vgl. diese Z. **99**, 201 (1934). — [6] Portnov, A. I.: Ž. anal. Chim. **9**, 175 (1954); vgl. diese Z. **147**, 119 (1955).

F. Szabadváry, Budapest XI., Gellért-tér 4 (Ungarn)

Aus dem Analytischen Institut der Universität Wien

Spektrophotometrische Methode zur Bestimmung von Mikrogrammengen Titan mit dem Azofarbstoff Solochromschwarz RN

Von

J. Korkisch

Mit 1 Textabbildung

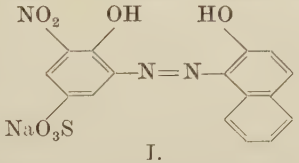
(Eingegangen am 17. Februar 1961)

Die vorliegenden spektrophotometrischen Untersuchungen zeigen, daß sich Mikrogrammengen Titan bei Anwendung des Azofarbstoffes Solochromschwarz RN selbst in Konzentrationen unter 1 ppm sehr genau und einfach bestimmen lassen. Titan reagiert mit diesem Farbstoff

unter Bildung eines blauviolett gefärbten Komplexes, der bei einer Wellenlänge von 570 nm maximale Extinktion aufweist. Diese Komplexbildung erfolgt nur in methanolischer Lösung, da der Farbstoff in Wasser und anderen organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Äthanol, Propanol, Dioxan, Aceton usw., nur eine sehr beschränkte Löslichkeit aufweist bzw. fast vollständig unlöslich ist. Da die Bestimmung in relativ stark saurer Lösung durchführbar ist, wird sie durch eine Anzahl gegebenenfalls anwesender Fremdionen praktisch nicht gestört. In acetatgepufferter Lösung jedoch ist die Zahl der störenden Ionen wesentlich größer, so daß die Bestimmung in methanolhaltigem, salzsaurem Medium vorzuziehen ist. Die Elemente Kupfer(II), Zirkonium, Hafnium, Molybdän, Uran(IV) und Vanadium sowie Phosphationen rufen die größten Störungen hervor. Der Einfluß dieser Elemente kann durch Zugabe von Ascorbinsäure bzw. ÄDTA nicht vollständig ausgeschaltet werden, so daß es unbedingt nötig ist, diese Ionen vor Durchführung der Titanbestimmung abzutrennen. Zu diesem Zwecke können früher beschriebene Ionenaustauschverfahren verwendet werden[4–7]. Die hier beschiebene Methode zur spektrophotometrischen Titanbestimmung ist wesentlich empfindlicher als früher beschriebene Methoden, bei denen Wasserstoffperoxid[1,2,8] bzw. Ascorbinsäure[3–7] als photometrische Reagentien verwendet werden.

Lösungen, Reagentien und Apparatur. *Titanstandardlösungen.* Einer 1 n schwefelsauren Titanylsulfatlösung, die einen auf photometrischem Wege[7,8] ermittelten Gehalt von 1 mg Titan/ml aufwies, wurden 100 ml entnommen und in einer Platinschale auf dem Wasserbade weitestgehend eingedampft. Hierauf wurde die Schwefelsäure vorsichtig abgeraucht und das so erhaltene Titanylsulfat durch kurzzeitiges Glühen in Titandioxyd umgewandelt. Dieses wurde dann durch zweimaliges Abdampfen mit konz. Flußsäure quantitativ in Titanfluorid übergeführt und in insgesamt 100 ml 1 n Salzsäure aufgenommen. 1 ml dieser Lösung $\simeq$1 mg Titan. Durch entsprechendes Verdünnen mit 1 n Salzsäure wurden weitere Titanlösungen mit geringeren Titangehalten hergestellt.

Farbstofflösung. Der Azofarbstoff Solochromschwarz RN (C.I. Mordant Black 15) (Imperial Chemical Industries Ltd. Hexagon House, Blackley, Manchester, England) ist die Verbindung 2-Azo-6-nitro-1-phenol-4-sulfonsäure-2-naphthol (I).



I.

Da der uns zur Verfügung stehende Farbstoff mit in Methanol unlöslichen Substanzen verunreinigt war, wurde er vor seiner Verwendung auf folgende Weise gereinigt: 10—20 g des Farbstoffes wurden mit etwa 250 ml Methanol einige Stunden lang unter zeitweiligem Umschütteln digeriert. Hernach wurde vom ungelösten Anteil abfiltriert und das Filtrat bei einer Temperatur von 40 –50° C eingedampft. Der so erhaltene gereinigte Farbstoff war nun rückstandslos in Methanol löslich. Für alle Versuche wurde eine 0,1%ige methanolische Lösung des gereinigten Farbstoffes verwendet.

Aluminiumchloridlösung. Die Herstellung dieser Lösung wurde bereits an anderer Stelle beschrieben[5].

Lösungen anderer Elemente. Es wurden 1 n salzsaure Lösungen vieler Kationen und Anionen, hergestellt aus p.a. Reagentien, verwendet.

Apparatur. Die photometrischen Messungen wurden mit einem Beckman Spektrophotometer, Modell B, unter Verwendung von 1 cm-Küvetten und einer blauempfindlichen Photozelle ausgeführt.

Auswahl der geeigneten Wellenlänge. 1 ml einer Titanfluoridlösung, die 20 μg Titan/ml 1 n Salzsäure enthielt, wurde mit 1 ml 1 n Salzsäure verdünnt und zwecks Maskierung der Fluoridionen mit 1 ml der Aluminiumchloridlösung versetzt. Hierauf wurden 5 ml der Farbstofflösung zugegeben; die Lösung wurde mit Methanol auf 10 ml aufgefüllt. Danach wurde die Extinktion der Lösung im Wellenlängenbereich von 350 bis 1000 nm gegen eine Reagensblindlösung gemessen. Diese Messungen zeigten, daß der Titanfarbstoffkomplex bei 570 nm maximale Extinktion aufweist. Alle weiteren Messungen wurden immer bei dieser Wellenlänge ausgeführt. Da die Farbstoffkomplexe des Zirkoniums, Hafniums, Molybdäns und Vanadiums unter denselben Versuchsbedingungen bei 560 nm maximale Extinktion zeigen, ist die Störung durch diese Ionen sehr ausgeprägt.

Der Einfluß der Acidität auf die Meßergebnisse ist gering. Wird an Stelle von 1 n Salzsäure 2 n Salzsäure verwendet, so bleiben die Resultate unverändert. Ist die Acidität jedoch größer, so nimmt die Extinktion mit steigender Salzsäurenormalität langsam ab.

Einfluß der Farbstoffkonzentration. Die Lösungen enthielten 20 μg Titan gelöst in 2 ml 1 n Salzsäure, 1 ml der Aluminiumchloridlösung und verschiedene Volumina der 0,1%igen Farbstofflösung. Nach dem Auffüllen mit Methanol auf 10 ml wurden diese Lösungen gegenüber Reagensleerlösungen bei 570 nm gemessen. Es zeigte sich, daß die Extinktion im Konzentrationsbereich von 4—6 ml Farbstofflösung/10 ml Meßlösung konstant bleibt. Bei allen weiteren Versuchen wurden daher immer 5 ml der Farbstofflösung verwendet.

Einfluß der Methanolkonzentration. Bei verschiedenen Methanolkonzentrationen ausgeführte Versuche zeigten, daß die maximale Extinktion erreicht wird, wenn 7—8 ml Methanol/10 ml Lösung anwesend sind. Bei geringerer Methanolkonzentration sind Messungen unmöglich, da dann bereits eine Ausfällung des Farbstoffes eintritt.

Einfluß von Fremdionen. Die Titanbestimmung wird durch folgende Fremdionen nicht gestört: Al, Mg, Ca, Sn^{II}, Cr^{III}, Mn^{II}, Cd, Zn, U^{VI}, Th, Pb, Bi, Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^- und F^-.

Geringfügige Störungen werden hervorgerufen durch: Fe^{III}, Ni, Co und Sr.

Wesentlich stärker stören die Ionen von Cu^{II}, Zr, Hf, Mo, V und U^{IV} sowie Phosphationen.

Die störenden Elemente müssen vor der Titanbestimmung abgetrennt und entfernt werden. Zu diesem Zwecke wird die schon früher beschriebene Trennung des Titans als Fluoridkomplex unter Verwendung der stark basischen Anionenaustauscher Dowex 1 bzw. Amberlite IRA 400 empfohlen[4–7]. Da nach einer derartigen Trennungsoperation das Titan als praktisch vollkommen reines Titanfluorid anfällt, ist eine Störung der hier beschriebenen Methode nicht mehr zu befürchten. Bei der Untersuchung des Einflusses von Fremdionen wurden die einzelnen Ionen jeweils im 100fachen Überschuß gegenüber Titan angewendet. Bei der Anwendung von Anionen (als Alkalisalze) wurden die betreffenden Ionen sogar in 1000—10000fachem Überschuß verwendet. Von den störenden Ionen geben Kupfer(II), Zirkonium, Hafnium, Molybdän, Vanadium und Uran(IV) mit dem Farbstoff blaugefärbte Komplexe, Eisen(III) gibt dagegen einen braunen Komplex.

Einfluß der Zeit, Temperatur und Reihenfolge der Reagentienzugabe. Die Komplexbildung erreicht nach etwa 5—10 min ihre volle Intensität und bleibt im Temperaturbereich 15—30° C mehrere Stunden lang konstant. Die Reihenfolge der Reagentienzugabe hat auf die Meßergebnisse keinen Einfluß.

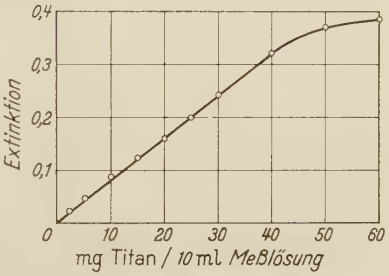


Abb. 1. Eichkurve zur Titanbestimmung mit Solochromschwarz RN

Gültigkeit des Beerschen Gesetzes. Die zu messenden Lösungen enthielten: 0—60 μg Titan in jeweils 2 ml 1 n Salzsäure, 1 ml der Aluminiumchloridlösung, 5 ml der Farbstofflösung und den auf 10 ml fehlenden Rest an Methanol. Die Extinktionen der Lösungen wurden dann bei einer Wellenlänge von 570 nm gegen eine Reagensblindlösung gemessen. Die aus diesen Messungen erhaltene Eichkurve ist in Abb. 1 wiedergegeben.

Wie daraus hervorgeht, wird das Beersche Gesetz im Konzentrationsbereich von 2—40 μg Titan/10 ml erfüllt.

Empfindlichkeit und Genauigkeit. Abb. 1 zeigt auch, daß noch 0,2 μg Titan/ml, das ist 0,2 ppm genau bestimmt werden können. Der mittlere prozentuale Fehler im Konzentrationsbereich von 2—40 μg Titan beträgt $\pm 6\%$. Sind weniger als 2 μg Titan/10 ml anwesend, so kann der Fehler bis zu $\pm 10\%$ betragen.

Arbeitsvorschrift. Die titanhaltige Lösung, z. B. das Eluat nach einer Ionenaustauschoperation[4–7], wird in eine Platinschale gebracht und auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft bzw. weitestgehend eingeengt. Gegebenenfalls anwesende Schwefelsäure muß vorsichtig abgeraucht werden. Der so erhaltene Rückstand wird zwecks Entfernung anwesender organischer Substanzen kurze Zeit geglüht und das gebildete Titandioxyd durch zweimaliges Abdampfen auf dem Wasserbad mit

überschüssiger konz. Flußsäure in das leicht lösliche Titanfluorid übergeführt. Dieses wird dann portionsweise mit insgesamt 2 ml 1 n Salzsäure in einen 10 ml-Meßkolben gebracht. Hierauf wird die Schale mit 1 ml der Aluminiumchloridlösung und 1 ml Methanol ausgespült, die Waschlösungen werden ebenfalls in den 10 ml-Meßkolben gebracht. Dieser Lösung setzt man 5 ml der Farbstofflösung zu und füllt mit Methanol zur Marke auf. Nach gründlichem Durchmischen läßt man 5—10 min stehen, mißt dann die Extinktion gegen eine Reagensleerlösung bei 570 nm und ermittelt den Titangehalt aus der Eichkurve.

Zusammenfassung

Es wird eine sehr empfindliche und genaue Methode zur spektrophotometrischen Bestimmung von Titan unter Verwendung des Azofarbstoffes Solochromschwarz RN in methanolisch-salzsaurer Lösung beschrieben. Der Farbstoff bildet mit Titan einen blauviolett gefärbten Komplex, der bei 570 nm maximale Extinktion aufweist. Mit dieser Methode lassen sich noch 0,2 ppm Titan mit hinreichender Genauigkeit bestimmen.

Literatur

[1] Almassy, G., u. P. Szarvas: Tudomańyok Osztályáak Kozlemenyei **3**, 413 (1953); vgl. Chem. Abstr. **1955**, 5205. — [2] Gardner, K.: Analyst **76**, 485 (1951); vgl. diese Z. **136**, 45 (1952). — [3] Hines, E., u. D. F. Boltz: Analyt. Chemistry **24**, 947 (1952); vgl. diese Z. **139**, 437 (1953). — [4] Korkisch, J.: Mikrochim. Acta (Wien), **1961**, im Druck. — [5] Korkisch, J.: diese Z. **178**, 39 (1960). — [6] Korkisch, J., u. G. Arrhenius: Analyt. Chemistry, im Druck. — [7] Korkisch, J., u. A. Farag: Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 659; vgl. diese Z. **169**, 142 (1959). — [8] Sandell, E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals, 2nd edit., Intersci. Publ. New York 1950, S. 512.

Dr. J. Korkisch, Analytisches Institut der Universität, Wien, IX., Währingerstraße 38 (Österreich)

The Micro-analytical Department of the National Research Centre Dokki, Egypt U.A.R.

Solochrome Violett R. S. as a New Colorimetric Reagent

Part III*

Microdetermination of Molybdenum

By

H. Khalifa and S. W. Bishara

With 4 Figures in the Text

(Received November 28, 1960)

In a previous investigation[3] involving a study of the acid-base properties of Solochrome Violet R.S. (1-azometahydroxynaphthyl-2-hydroxybenzene-5-sulphonic acid, M.W. 343.35), it was concluded that

* Part II: Khalifa, H., and S. W. Bishara: Z. analyt. Chem. **178**, 345 (1960).

such a dye holds a good promise as a new colorimetric reagent for the microdetermination of vanadium and molybdenum. The close resemblance in structure between this dye and another one namely Fast Grey R.A. (1-azometahydroxynaphthyl-2-hydroxy-3-nitrobenzene-5-sulphonic acid, M.W. 389.35) created the interest to compare between the behaviour of the two dyes towards vanadium and molybdenum, in an attempt to trace the influence of the presence or absence of the nitro group in both dyes. It is the aim of this investigation to study the behaviour of the molybdenum-dye complex for the above purpose. Among the methods cited in the literature for the determination of small amounts of molybdenum are to be mentioned, the method which makes use of the reaction between molybdenum and Fast Grey R.A.[4], the thiocyanate method[5] stated to be the most reliable for trace molybdenum analysis[2] and the dithiol method[1]. Even the two latter methods involve some drawbacks such as law stability, extraction of the colored complex, interference of colored substances and low sensitivity. The present method which, in aqueous solutions is comparable with the Fast Grey procedure, is simple, rapid, highly accurate, and provides for the elimination of most of the above mentioned interferences.

Experimental

All the chemicals used in this investigation were of the requisite purity. The water used was always twice distilled.

Equipment. The measurements were carried out using 25 ml volumetric flasks by aid of a universal Coleman Spectrophotometer Model 14 applying cuvettes of 13.06 mm optical thickness or an Evelyn Photoelectric Colorimeter.

Solutions. 0.05 or 0.1 per cent dye solutions are prepared by dissolving the appropriate amounts in pure water.

The molybdenum solution containing 100 μg Mo per ml is prepared from A.R. ammonium molybdate $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ and standardized as previously mentioned.

0.1 N nitric acid solution is prepared by dilution from a more concentrated standard solution.

The solutions of interfering elements are prepared from various compounds in the usual way. Their molarities ranged from 0.002 to 0.1.

Effect of p_H. Since Solochrome Violet is a sulphonic acid azo dye i.e. a weak acid, its orange-red aqueous solution is easily converted to a faint orange solution in a fairly acidic medium. By preliminary experiments involving the use of different buffer solutions of various p_H values and different acids, it was concluded that the best color of the molybdenum-dye complex is developed by using 7.5 ml of 0.1 M nitric acid solution per 25 ml.

Effect of Alcohol and Acetone. It was remarkable that neither methyl, ethyl alcohol nor acetone display any influence on the intensity of the color of molybdenum-dye complex, in comparison with molybdenum—Fast Grey

complex developed in acetone—water mixture which manifested a considerable increase in intensity. Such behaviour may be attributed to the presence of the nitro group in Fast Grey and its absence in the dye under investigation.

In an attempt to improve the intensity of the color developed in aqueous solutions, ammonium thiocyanate, ascorbic acid and hydroxylamine hydrochloride were found to be without any influence.

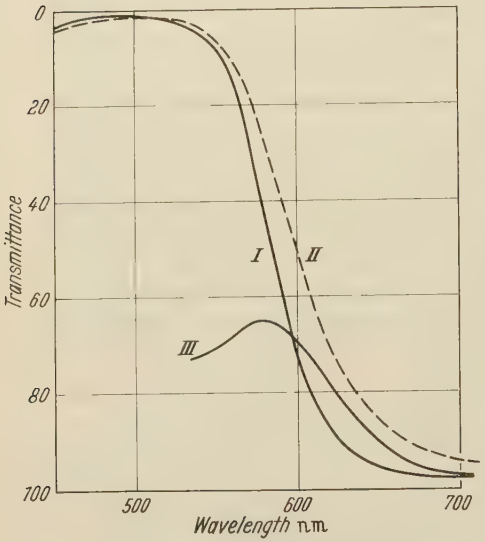


Fig. 1. Relation of transmittance to wavelength. *I* Blank 7.5 ml 0.1 M HNO_3 + 3.3 ml 0.05% dye solution + water up to 25 ml. *II* Solution (7.5 ml 0.1 M HNO_3 + 3.3 ml 0.05% dye solution + 75 μg Mo + water up to 25 ml). *III* Difference curve (0—100% T)

Selection of the Suitable Wave Length. By measuring the spectral absorbance of a solution containing 75 μg Mo, 7.5 ml 0.1 M nitric acid 3.3 ml 0.05 per cent dye solution and water up to 25 ml and of a blank containing the same ingredients but without molybdenum against water and against each other (difference curve) throughout the whole range of wavelengths, the molybdenum-dye complex exhibits a maximum absorbancy at a wave length of 580 nm. The results are graphically represented in Fig. 1.

The vanadium-dye complex manifested a maximum absorbance at the same wave length, indicating that the two complexes behave in approximately the same manner.

Molecular Structure. Solochrome Violet is an azodye having the constitutional formula $C_{16}H_{11}O_5N_2S$ and the molecular weight of 343.35. In order to investigate the molecular ratio of its constituents, measurements were carried out using a Coleman Spectralphotometer and solutions containing 50 μg Mo, 7.5 ml 0.1 M nitric acid, increasing volumes of 0.05 per cent dye solution up to 2.5 ml and water up to 25 ml, against water as the blank. The curve Fig. 2 exhibits a break in the region of 2.1 and 2.2 ml 0.05 per cent dye solution. Taking the volume of 0.05 per cent dye solution reacting stoichiometrically with 50 μg Mo equal to 2.15 ml and provided that the dye is monobasic and the molybdenum ion is hexavalent, the molecular weight of the dye is calculated to be 343.82 in comparison with the exact weight of 343.35 showing a close agreement between the two values.

Sensitivity and Sequence of Addition. By varying the sequence of addition of the reagents in presence of which the color of Mo dye complex is developed, it is concluded that with any sequence followed, the same color is obtained.

In order to test the sensitivity of the method, spectral absorbance measurements of a number of solutions containing 0.05 to 0.3 ppm of Mo gave the corresponding transmittancy T listed in Table 1.

One may conclude that the present method is sensitive for micro amounts of Mo starting from 0.3 ppm, showing reasonable sensitivity.

Effect of Time. The results recorded in Table 2 show that the color of the Mo-dye complex remains almost unchanged throughout a period of 24 hours after being developed. They also indicate that the Mo-dye complex is more pronouncedly stable in comparison with the V-dye complex, a fact which may be attributed to the difference in electronic configuration between the molybdenum and vanadium ions.

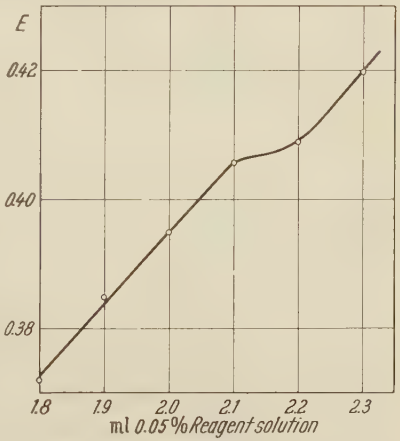


Fig. 2. Variation of absorbancy with concentration of reagent

Table 1

Mo-ppm	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25	0.3
T	99	98	97.25	97	96.50	95.50

Table 2

μg Mo per 25 ml	% Transmittancy				
	20 min	60 min	90 min	180 min	24 hours
25	87.50	86.00	85.00	85.00	88.00
50	76.75	75.00	74.00	74.00	77.00
100	61.00	60.50	60.00	60.00	61.00
150	50.00	49.00	49.00	48.50	49.25
200	41.00	40.00	39.75	39.50	40.00
250	34.00	33.00	32.75	32.75	33.00

Effect of Temperature. Measurements carried out between 20 and 35° C (Table 3) show no remarkable differences in spectral absorbance of the Mo-dye complex prepared under the same above conditions.

Influence of Foreign Ions. The effect of the presence of a variety of cations on the color of Mo-dye complex was studied systematically by

carrying out transmittancy measurements of a reference solution containing 50 μg Mo, 2.2 ml 0.05 per cent dye solution, 7.5 ml 0.1 M nitric acid plus water up to 25 ml and of a series of solutions containing the same ingredients plus 10 or 100 folds the amount of Mo in terms of various cations. Table 4 shows that cations of Cu, Fe, Bi, Zr, Ce, W and V in 10 fold the Mo amount interfere with its determination. The interference due to ferric iron in 100 fold the Mo amount could be totally eliminated, simply by the use of a speck of solid ascorbic acid when the yellowish-brown color due to iron is immediately transformed to the orange red color of the Mo-dye complex, with a transmittancy of the same order as that of the reference solution.

Table 3

ppm-Mo	Transmittancy		
	20° C	27° C	35° C
1	86.25	86.00	86.00
2	75.50	75.00	75.00
3	65.50	65.00	64.75

As to the interference due to the presence of various anions added in solid specks of at least 200 fold the molybdenum content of 50 μg per 25 ml, transmittancy measurements led to the conclusion that sulphite, salicylate, succinate, bromide, thiosulphate, acetate, chloride, cyanide, ferro and ferricyanide, thiocyanate, benzoate, persulphate, iodide, borate, phthalate, phosphate, fluoride, iodate, carbonate and bromate are without influence whereas those of sulphide (immediate formation of a precipitate), periodate (yellow color), oxalate, citrate and tartrate (lowering appreciably the intensity of the color) interfere with the present method.

Table 4

Solution	T 10 fold	T 100 fold	Solution	T 10 fold	T 100 fold	Solution	T 10 fold	T 100 fold
50 μg Mo	74.00		50 μg Mo + Cd	74.75	74.00	50 μg Mo + Ce	98.25	100
+ Mg	75.00	74.00	+ Al	75.00	74.00	+ Pb	74.50	74.25
+ La	74.50	74.00	+ Y	74.25	74.25	+ Tl	74.00	73.50
+ Ni	74.25	74.00	+ Bi	59.00	57.25	+ W	52.00	46.00
+ Cu	62.75	ppt.	+ Zr	35.75	34.75	+ Th	74.00	74.00
+ Co	74.75	73.00	+ Cr	72.50	59.90	+ V	58.25	47.00
+ Fe	85.00	>100	+ Hg	74.00	74.00	+ Zn	74.00	74.90
+ Ca	74.00	74.00	+ Mn	74.00	74.00			

Obeyence of Beer's Law. In order to check up the variation of extinction with concentration, four sets of absorbance measurements are carried out covering the two ranges 0.3—3 and 1—10 ppm by the use of the Evelyn Photometer at a wave length of 600 nm and the Coleman Spectrophotometer at a wave length of 580 nm. Two sets of measurements are carried out with pure molybdenum solutions whereas the other

two are carried out with molybdenum plus ten fold its amount of ferric iron in the presence of ascorbic acid as masking agent. The results (Fig. 3 and 4) indicate that such a relation conforms quite satisfactorily with Beer's law throughout the range 0.3 to 10 ppm of molybdenum both in the absence and presence of ferric iron after masking with ascorbic acid. These results indicate that the behaviour of Solochrome Violet-Mo

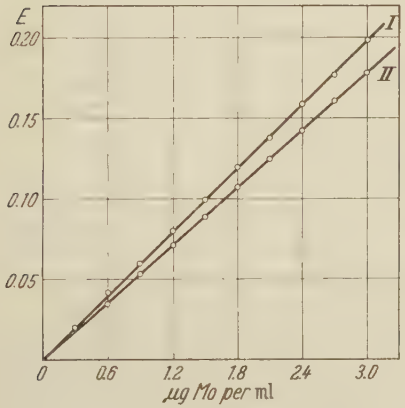


Fig. 3. Variation of extinction with concentration. *I* Coleman Spectrophotometer. Pure Mo solution or Mo + 10 fold Fe^{3+} + ascorbic acid solutions. (Range 0.3—3 ppm Mo per ml.) *II* Evelyn Photometer. Pure Mo solution. (0.3—3 ppm Mo per ml)

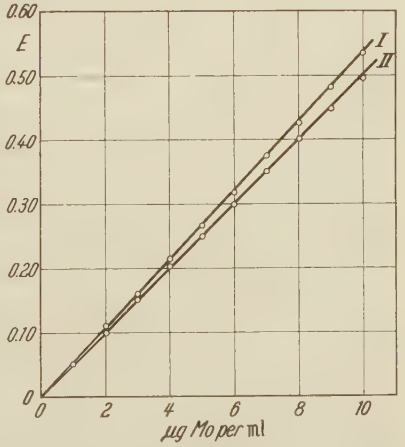


Fig. 4. Variation of extinction with concentration. *I* Coleman Spectrophotometer. Pure Mo solution or Mo + 10 fold Fe^{3+} + ascorbic acid solutions. (Range 1—10 ppm Mo.) *II* Evelyn Photometer. Pure Mo solutions. (1—10 ppm Mo)

complex is almost paralleled to that of Fast Grey-Mo complex in aqueous solutions with the conclusion that the nitro group in the molecule of Fast Grey has no remarkable influence in this respect.

As a check on the accuracy of the present method, the molybdenum contents of a number of solutions were computed by extrapolating the corresponding extinction values as measured by the spectrophotometer in the standard extinction-concentration curve (Fig. 3). Representative results of such measurements are listed in Table 5.

Tabelle 5

μg Mo taken	27.50	35.00	40.00	50.00	57.50	65.00
μg Mo found	27.38	35.00	40.30	49.50	57.00	65.00
Per cent error	−0.44	0.0	+0.75	− 1.0	−0.88	0.0

These data show reasonable accuracy in most cases with but slight deviations amounting in the maximum to one per cent.

Procedure. With pure molybdenum solutions 1—2 ml portion of a neutral solution containing 0.3 to 3 (low range) or 1 to 10 (high range)

ppm of Mo is transfered into 25 ml volumetric flask. The reagents are pipetted into the flask in the following order, mixing after each addition: 7.5 ml 0.1 M nitric acid solution, 3.3 ml 0.05 per cent freshly prepared dye solution or 5.5 ml 0.1 per cent dye solution and finally water up to 25 ml with the lower and higher Mo ranges respectively. With Mo solutions containing up to 2 mg Fe^{3+} the solution is evaporated just to dryness on a water bath, the residue is taken up with 7.5 ml 0.1 M nitric acid portionwise and then with 1 ml water portions into a 25 ml volumetric flask. 0.2 to 5 ml 0.4 M ascorbic acid solution is then added to mask ferric iron, followed by the dye solution and water up to the mark. The absorbancy is measured against a blank containing the same constituents but without Mo using a sensitive photometer and orange filters with maximum absorbancy at 600 nm or a spectrophotometer at a wavelength of 580 nm with the two above ranges. The concentration of Mo can be read from standard curves prepared in the same manner from standard Mo solutions (Fig. 3 and 4). The colour under these conditions is developed quickly and is stable for long periods of time.

Summary

The reaction between molybdenum and the sulphonic acid azo dye Solochrome Violet R.S. has proved to be a suitable one for the microdetermination of Mo amounts covering the range of 0.3 to 10 ppm in purely aqueous solutions. The variation of extinction with concentration conforms satisfactorily with Beer's law throughout the whole range. Very many cations and anions do not interfere with such a determination. Ferric iron up to 2 mg per 25 ml is completely masked with ascorbic acid.

References

[1] Bickford, C. F., W. S. Jones and J. S. Keene: J. Am. pharmac. Assoc., sci. Edit. **37**, 255 (1948). — [2] Hillebrand, W. F., G. E. F. Lundell, H. A. Bright and J. E. Hoffman: Applied Inorganic Analysis, 2nd Edit., p. 314. John Wiley & Sons, Inc.: New York 1953. — [3] Khalifa, H., and S. W. Bishara: Z. analyt. Chem. **178**, 345 (1960/61). — [4] Khalifa, H., and A. Farag: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 423 (1957); cf. Z. analyt. Chem. **162**, 127 (1958). — [5] Sandell, E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals, 2nd Edit., p. 455. Intersci. Publ., New York and London, 1950.

Prof. Assistant Dr. H. Khalifa, Faculty of Science, Cairo University, Giza, Egypt (U.A.R.)

Hydrobiologische Abteilung des Biologischen Institutes
der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Prag

Über die Anwendung des Chloranilsäureverfahrens zur colorimetrischen Sulfatbestimmung im Wasser

Von
L. Procházková

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 18. November 1960)

Coutinho u. Almeida[4] zeigten als erste, daß man Chlorionen bestimmen kann, indem man sie mit dem in Wasser schwer löslichen Silberchloranilat zu dem praktisch unslöslichen Silberchlorid umsetzt und die Extinktion der in äquivalenter Menge frei gewordenen Chloranilsäure mißt. Das Verfahren ist inzwischen auch von anderer Seite zur Chlorionbestimmung herangezogen worden, wobei an Stelle von Silberchloranilat auch Quecksilber(II)-chloranilat angewendet werden kann[1,3,8].

Nach Bertolacini u. Barney[2,3] kann Sulfation ganz analog dadurch bestimmt werden, daß man mit schwer löslichem Bariumchloranilat umsetzt und wieder die Farbintensität der erhaltenen Chloranilsäurelösung mißt. Die Verfasser haben das Verfahren zur Schwefelbestimmung in Naphthafraktionen und zur Sulfatbestimmung im Wasser vorgeschlagen. I. T. P. Häkkinen u. L. M. Häkkinen[5,6] benutzen es zur Sulfatbestimmung in biologischem Material, Lysyj u. Zarembo[9] zur Sulfatbestimmung in der organischen Mikroanalyse.

Bei einem auf dem gleichen Prinzip beruhenden Verfahren zur Fluoridbestimmung erfolgt die Umsetzung mit Strontiumchloranilat[3] oder mit Lanthanchloranilat[7].

Wir versuchten mit der Bariumchloranilatmethode von Bertolacini u. Barney kleine Sulfatmengen im Oberflächenwasser zu bestimmen. Dabei gelang es uns, die Blindwerte der ursprünglichen Methode bedeutend herabzusetzen und andererseits für eine gegebene Sulfatmenge höhere Extinktionswerte zu erzielen als bei der bisher verwendeten Arbeitsweise. Über die durchgeführten Versuche und die daraus entwickelte neue Arbeitsvorschrift soll im folgenden berichtet werden.

Blindwert

Bariumchloranilat besitzt eine nicht unbeträchtliche Löslichkeit in Wasser, die bei der Sulfatbestimmung störend wirkt. Zur Herabsetzung der Löslichkeit arbeiten Bertolacini u. Barney in 50%igem Äthanol. Auch in dieser Lösung verbleibt aber ein verhältnismäßig großer

Blindwert, der die genaue Bestimmung kleiner Sulfatmengen unmöglich macht. Wir führten deshalb eine Reihe von Versuchen mit anderen mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln durch und erhielten dabei für die Blindwertextinktionen E die folgenden Zahlen:

Lösungsmittel:	Methanol	Äthanol	Isopropanol	Aceton
E:	0,17	0,15	0,10	0,03

Das nicht polare Lösungsmittel Aceton ergibt also weitaus den niedrigsten Blindwert und ist deshalb bei der Sulfatbestimmung den anderen polaren Lösungsmitteln vorzuziehen.

Bei den vorstehenden Versuchen wurden die Lösungsmittel stets mit Wasser zu einem Gesamtvolumen von 45 ml gemischt. Zu dieser Lösung wurden jedesmal 5 ml Bariumchloranilatsuspension (siehe unten) zugefügt. Um die günstigste Acetonkonzentration zu ermitteln, wurden verschiedene Mischungsverhältnisse von Wasser und Aceton untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 graphisch dargestellt. Die Lösungen enthielten in diesen Versuchen jeweils 1 mg SO_4^{2-}. Das Extinktionsmaximum liegt wie ersichtlich bei dem Mischungsverhältnis Wasser:Aceton = 10:35. Dieses günstigste Mischungsverhältnis wurde bei allen folgenden Versuchen eingehalten. (Auch in den oben angeführten Versuchen zur Ermittlung der Blindwertextinktion wurden Wasser und Lösungsmittel stets im Verhältnis 10:35 gemischt.)

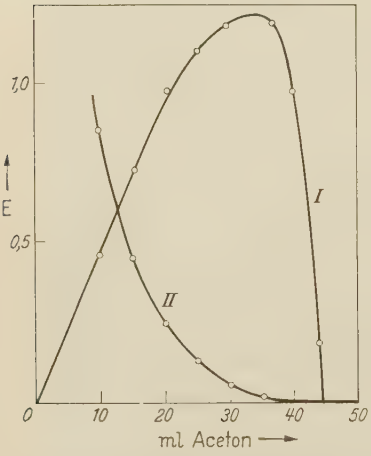


Abb. 1. Abhängigkeit der Extinktion von dem Verhältnis Wasser: Aceton. *I* Extinktion für 1 mg SO_4^{2-} in der Probe; *II* Extinktion der Blindprobe (5 cm-Küvetten)

Bariumchloranilatsuspension

Die Art der Herstellung des Bariumchloranilats hat einen großen Einfluß auf seine Teilchengröße und damit auf seine Filtrierbarkeit. Wir stellten das Salz auf 2 Arten her, nämlich durch Umsetzung von Natriumchloranilatmit Bariumchlorid und durch Neutralisieren von freier Chloranilsäure mit Bariumhydroxid. Das 2. Verfahren bewährte sich besser. Das nach S. 106 gewonnene Produkt ließ sich leicht filtrieren und auswaschen.

Suspendiert man das Bariumchloranilat in einer kleinen Menge Methanol, so geht es in eine violette Form über, die auch bei der folgenden Verdünnung der Suspension mit Aceton unverändert bleibt. Durch unmittelbares Suspendieren in Aceton oder auch bei unmittelbarer Zugabe des festen Salzes zu der Fällungslösung behält das Bariumchloranilat dagegen seine braune Farbe und ist dann schlechter filtrierbar.

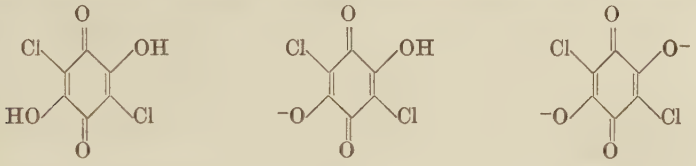
Wir ziehen deshalb die violette Suspension der von BERTOLACINI u. BARNEY angewendeten Zugabe des festen Salzes vor, bei der sich oft störende Trübungen im Filtrat ergeben.

Die Überführbarkeit der braunen Form des Bariumchloranilats in die violette Form durch Stehen in wasserfreiem Alkohol und umgekehrt der Übergang der violetten in die braune Form durch Trocknen oder durch Verdünnen mit Wasser weist auf eine Solvatation mit Alkohol hin.

Einfluß des p_H-Wertes

Die Umsetzung zwischen Bariumchloranilat und Sulfation vollzieht sich nach unseren Versuchen optimal bei p_H 5—6. Bei $p_H > 8$ und $p_H < 5$ ergeben sich erhöhte Blindwerte. Der optimale p_H-Bereich stellt sich bei der Mehrzahl der untersuchten natürlichen Wässer von selbst ein, wenn man die Wasserprobe (zur Entfernung störender Kationen) durch eine Kationenaustauschersäule in der Natriumform laufen läßt.

Das Chloranilatanion erreicht in wäßriger Lösung seine maximale Extinktion bei p_H 2,01[10]. In dieser Lösung ist die Verbindung in der intensiv violetten Form II zugegen. In stärker saurem Gebiet (p_H 1)



liegt die gelbe Form I vor, die sich bei p_H-Werten oberhalb 4 in die schwach violette Form III umwandelt. Die Form II besitzt ein Absorptionsmaximum bei der Wellenlänge 530 nm.

Das Gesagte gilt für wäßrige Lösungen. Da unsere Bestimmungen in 80%igem Aceton durchgeführt werden, kann man nicht von p_H-Werten im wahren Sinne des Wortes sprechen. Um für die Analysenbedingungen die günstigsten Verhältnisse festzustellen, haben wir Proben mit 1 mg SO_4^{2-} nach der Konversion mit Bariumchloranilat und Entfernung der Suspension mit steigenden Mengen verdünnter Salzsäure versetzt, den scheinbaren p_H-Wert mit Glas- und Kalomelelektrode gemessen und die Extinktion abgelesen. Die in Abb. 2 dargestellten Versuchsergebnisse

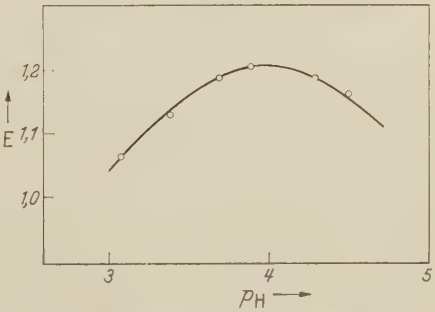


Abb. 2. Abhängigkeit der Extinktion vom p_H-Wert. 1 mg SO_4^{2-} in der Probe (5 cm-Küvetten)

zeigen, daß sich der „optimale p_H-Wert" für die Aceton-Wassermischung 35:10 zwischen 3,8 und 4,0 befindet. Dieser Wert wird bei den Analysen durch Zugabe eines sauren Citratpuffers eingestellt. Der günstige Einfluß des Citratpuffers kann aus Abb. 3 entnommen werden.

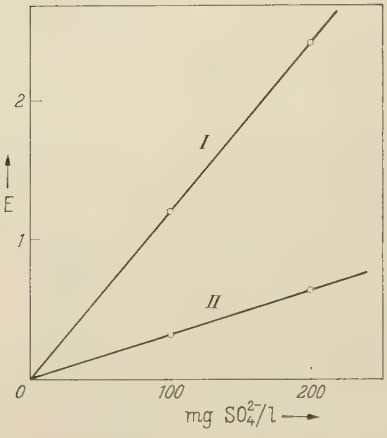


Abb. 3. Eichkurven. *I* nach dem Entwickeln mit Citratpuffer; *II* ohne Citratpuffer (5 cm-Küvetten)

Arbeitsvorschrift

Reagentien und Lösungen. *Bariumchloranilat* wird hergestellt, indem man zu der Lösung von 21 g (0,1 m) Chloranilsäure in 2 l dest. Wasser bei 80° C unter Rühren die wäßrige Lösung von 39 g (0,12 m) $Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$ in Stickstoffatmosphäre zufließen läßt. Nach dem Abkühlen im Stickstoffstrom wird die Fällung mit dest. Wasser gut durchgespült und mit Methanol nachgewaschen.

Bariumchloranilatsuspension. 10 g festes Bariumchloranilat werden mit 50 ml absol. Methanol durchgeschüttelt und ungefähr 1 Std stehen gelassen, bis sich die Suspension stark violett färbt. Danach wird mit Aceton auf 500 ml aufgefüllt.

Pufferlösung. 17 ml 0,2 m Natriumcitratlösung (21,008 g Citronensäure in 200 ml 1 n Natronlauge gelöst und auf 500 ml gebracht) werden mit 0,2 n Salzsäure auf 50 ml aufgefüllt.

Als *Kationenaustauscher* dient Wofatit K in der Na-Form mit etwa 1 mm mittlerer Korngröße in einer Säule von 10 cm Höhe und 1,5 cm ⌀.

Die verwendeten Chemikalien waren bis auf Aceton p.a.-Qualität, das Aceton „rein" wurde vor der Verwendung einmal destilliert.

Bestimmung. Die Wasserprobe vom p_H-Wert 6 (wenn nötig auf diesen p_H-Wert eingestellt) wird durch die Austauschersäule filtriert. Die ersten Anteile des Filtrates (50 ml) werden verworfen, von dem weiteren Filtrat versetzt man 10 ml in einem 50 ml-Meßkolben mit 35 ml Aceton und 5 ml Bariumchloranilatsuspension, füllt mit Aceton zur Marke auf und schüttelt 15 min auf der Schüttelmaschine. Es genügt aber auch, die Proben im Meßkolben 30 min unter zeitweiligem Umschütteln stehen zu lassen. Die Ergebnisse werden dadurch nicht wesentlich beeinflußt.

Das unreagierte Chloranilat und das Bariumsulfat werden nach der Fällung durch Zentrifugieren entfernt oder durch ein Schl. & Sch.-Blaubandfilter filtriert. Zu 20 ml Filtrat gibt man 0,5 ml Pufferlösung und mißt die Extinktion nach 15 min mit dem Pulfrich-Photometer bei 530 nm (Filter S 53).

Ohne Verdünnung kann man auf diese Art in einer 1 cm-Küvette bis zu 400 mg SO_4^{2-}/l messen, bei Verwendung einer 10 cm-Küvette beträgt die kleinste auf etwa $\pm 2\%$ genau bestimmbare Menge 1 mg SO_4^{2-}/l. Im Bereich von 10—100 mg SO_4^{2-}/l ist die mittlere quadratische Abweichung vom Mittelwert ungefähr 1%.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird eine photometrische Sulfatbestimmungsmethode beschrieben, die auf der Umsetzung des Sulfations mit Bariumchloranilatsuspension in 80%igem Aceton und Messung der Farbintensität der entstandenen freien Chloranilsäure nach Zugabe von Citratpufferlösung beruht. Die Bestimmungsmethode eignet sich zur Untersuchung von natürlichen Wässern mit Sulfatgehalten von 1 mg bis zu etwa 400 mg SO_4^{2-}/l.

Herrn Doz. Dr. J. Hrbáček danke ich herzlich für sein freundliches Entgegenkommen bei der Durchführung meiner Arbeit.

Literatur

[1] Barney, J. E., u. R. J. Bertolacini: Analyt. Chemistry **29**, 1187 (1957); vgl. diese Z. **162**, 63 (1958). — [2] Bertolacini, R. J., u. J. E. Barney: Analyt. Chemistry **29**, 281 (1957); vgl. diese Z. **158**, 292 (1957). — [3] Bertolacini, R. J., u. J. E. Barney: Analyt. Chemistry **30**, 202 (1958); vgl. diese Z. **164**, 441 (1958). — [4] Coutinho, A. B., u. M. D. Almeida: An. Asoc. quím. Brasil **10**, 83 (1951). — [5] Häkkinen, I. P. T.: Scand. J. clin. Lab. Invest. **11**, 298 (1959); vgl. diese Z. **179**, 72 (1961). — [6] Häkkinen, I. P. T., u. L. M. Häkkinen: Scand. J. clin. Lab. Invest. **11**, 294 (1959); vgl. diese Z. **179**, 72 (1961). — [7] Hayashi, K., T. Danzuka u. K. Ueno: Talanta (London) **4**, 126 (1960); vgl. diese Z. **179**, 55 (1961). — [8] Lysyj, I.: Microchemic. J. **3**, 529 (1959); vgl. diese Z. **178**, 372 (1960). — [9] Lysyj, I., u. J. E. Zarembo: Microchemic. J. **3**, 173 (1959); vgl. diese Z. **173**, 315 (1960). — [10] Schwarzenbach, G., und H. Suter: Helv. chim. Acta **24**, 617 (1941).

Dipl.-Chem. L. Procházková, Prag 5, Vltavská 17 (Tschechoslowakei)

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Medizinischen Universität in Szeged (Ungarn)*

Maßanalytische und gewichtsanalytische Bestimmung des Kobalts mit Dikaliumtetrarhodanomercurat(II)

Von

É. Salgó, M. G. Simon, I. Sarudi und Gy. Középesy

(Eingegangen am 4. August 1960)

Die maßanalytische Bestimmung des Kobalt(II)-ions wird nach der überwiegenden Mehrzahl der veröffentlichten Methoden derart ausgeführt, daß man das zweiwertige Metall in alkalischer Lösung zu dreiwertigem oxydiert und dieses nach Zerstörung des überschüssigen Oxydationsmittels und darauffolgendem Ansäuern der Lösung jodometrisch bestimmt. Als Oxydationsmittel werden Wasserstoffperoxid, Perborat, Hypochlorit usw. verwendet.

---

* Ein Teil der vorliegenden Arbeit wurde im Chem. Untersuchungsamt der Stadt Szeged ausgeführt.

Die mit H_2O_2, Perborat oder beiden[7] arbeitenden Methoden haben den Vorteil, daß die Bestimmung des Kobalts durch anwesendes Nickel nicht gestört wird.

Wir haben aber bei der Überprüfung der Methoden auch gewisse Nachteile festgestellt. So wird bei dem im Ung. Arzneibuch V. vorgeschriebenen H_2O_2-Verfahren zur Gehaltsbestimmung von Kobalt (II)-chloridlösungen nach unseren Erfahrungen die genaue Beobachtung des Farbumschlages der Jodstärke (Blau → Farblos) durch die rosenrote Farbe des Co^{2+}-Ions sehr erschwert. Ohne Anwendung einer Vergleichslösung ist es kaum möglich, eine höhere Genauigkeit zu erreichen (Tab. 1).

Tabelle 1. *Untersuchung von reinstem Kobaltnitrat, $Co(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$, nach der H_2O_2-Methode des Ungar. Arzneibuches V (Verss. Nr. 1—4) und nach der Perboratmethode von Engle und Gustavson*[2] (Verss. Nr. 5—8)

Nr.	Einwaage mg	Verbraucht ml $Na_2S_2O_3$-Lösung 0,01 n	Gefunden $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ mg	Fehler %
1	33,08	11,25	32,74	−1,03[1]
2	29,26	10,05	29,25	−0,03[2]
3	33,80	11,55	33,64	−0,48[1]
4	29,82	10,25	29,84	+0,05[2]
		0,1005 n		
5	490,6	16,70	488,4	−0,45[3]
6	445,8	15,00	438,6	−1,61[3]
7	499,0	17,00	497,4	−0,32[3]
8	443,6	15,15	443,0	−0,14[3]

[1] Ohne Anwendung von Vergleichslösung.

[2] Unter Anwendung von Vergleichslösung.

[3] Die Reaktionsmischung wurde unter Einleiten von CO_2-Strom abgekühlt. (Ohne Anwendung des CO_2-Stromes wurden keine brauchbaren Ergebnisse erhalten.)

Mit der Perboratmethode von Engle u. Gustavson[2] konnten annehmbare Ergebnisse nur dann erhalten werden, wenn das Reaktionsgemisch nach erfolgter Oxydation im CO_2-Strom abgekühlt wurde. Das Verfahren wird hierdurch recht langwierig (Tab. 1).

Rupp u. Pfennig[4] titrieren das zweiwertige Kobalt mit 0,5 n Kaliumcyanidlösung, wobei Kobalt(II)-cyanid gebildet und der Endpunkt durch die Trübung der Reaktionsmischung angezeigt wird. Nach Angaben der Literatur sollen mit dieser Methode gute Resultate ereicht werden, nur ist das Verfahren bei Anwesenheit von Nickel unbrauchbar.

Im folgenden soll eine maßanalytische Bestimmungsmethode beschrieben werden, die sich auf die Fällung des Kobalts in Form des sehr schwerlöslichen, blaugefärbten, nadelförmig kristallisierenden Niederschlages gründet, der von Behrens[1] zum Mikronachweis von Kobalt herangezogen worden ist.

Der Niederschlag hat die Zusammensetzung $Co[Hg(SCN)_4]$, ist also als Kobalt(II)-tetrarhodanomercurat(II) anzusprechen.

Sierra u. Cárceles[6] haben später auf die Reaktion ein gewichtsanalytisches Verfahren gegründet, wobei das zweiwertige Kobalt mit $K_2[Hg(SCN)_4]$ bzw. $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ gefällt und als $Co[Hg(SCN)_4]$ gewogen wird. (Wir kommen auf diese gravimetrische Bestimmung, S. 110, zurück.)

Bei der von uns entwickelten maßanalytischen Methode fällt man das Kobalt mit einer gemessenen und überschüssigen Menge einer 0,1 n (= 0,05 m) $K_2[Hg(SCN)_4]$-Lösung, füllt die Flüssigkeit samt Niederschlag auf ein bestimmtes Maß auf und titriert in einem aliquoten Teil des Filtrates den Reagensüberschuß nach Volhard argentometrisch zurück.

Die Fällungsreaktion entspricht der Gleichung:

$$Co^{2+} + K_2[Hg(SCN)_4] = Co[Hg(SCN)_4] + 2\ K^+.$$

Bei der Berechnung ist zu berücksichtigen, daß in der Titersubstanz $K_2[Hg(SCN)_4]$ nur 2 Rhodangruppen mit Silberlösung titrierbar sind[3].

Versuchsteil

Maßanalytische Kobaltbestimmung

Reagentien. Als Kobaltsalze wurden verwendet: $Co(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$, „analytisch rein, garantiert nickelfrei" von Riedel; $CoSO_4 \cdot 7\ H_2O$, „reinst", den Vorschriften des Ung. Arzneibuches V. entsprechend, über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; $CoCl_2 \cdot 6\ H_2O$, „garantiert nickelfrei" von Riedel.

Nickelsalz: $NiCl_2 \cdot 6\ H_2O$, reinst (Török-Labor, Budapest).

0,05 m $K_2[Hg(SCN)_4]$-Lösung wurde nach der früher[3,5] gegebenen Vorschrift hergestellt. Die Lösung soll neutral oder schwach alkalisch sein.

Bestimmung in chloridfreien Lösungen. 0,05—0,15 g des zu untersuchenden Kobaltsalzes werden in einem 50 ml-Kölbchen in etwa 5 ml Wasser gelöst und mit 20—30 ml (c ml) 0,05 m $K_2[Hg(SCN)_4]$-Lösung aus einer Bürette in dünnem Strahl versetzt. Man füllt dann mit Wasser zur Marke auf und läßt einige Zeit stehen. In der Flüssigkeit, die zunächst rosafarben ist, beginnt bald die Abscheidung der indigoblauen Kristalle von $Co[Hg(SCN)_4]$. Die vollständige Abscheidung, an der vollkommenen Entfärbung der über dem Niederschlag befindlichen Flüssigkeit erkennbar, vollzieht sich bei höherer Co-Konzentration in etwa 10, bei geringerem Co-Gehalt in etwa 25 min. Man filtriert durch ein mittelhartes Faltenfilter, entnimmt dem Filtrat 25 ml (der Hälfte der Einwaage entsprechend) und versetzt mit 20 ml (a ml) 0,1 n $AgNO_3$-Lösung, um das durch Kobalt nicht gebundene Rhodanion als Silbersalz auszufällen. Nach Zugabe von 10 ml 10%iger Salpetersäure und 0,5 g Eisen(III)-nitrat (als Indicator) wird das überschüssige Silber mit der 0,05 m $K_2[Hg(SCN)_4]$-Lösung zurücktitriert (Verbrauch b ml). Durch die Benützung der Fällungsreagenslösung zur Rücktitration wird die Bestimmung vereinfacht, da dann nur zwei statt drei Maßlösungen erforderlich sind.

Berechnung: g $Co(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O = [c-2(a-b)] \cdot 0{,}014552$.

Wie aus Tab. 2 zu entnehmen ist, liefert das Verfahren bei Einwaagen über 0,05 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$ sehr genaue Resultate. Bei kleineren Einwaagen steigen die Fehler. Die Ausführung ist schnell und einfach. Das

Verfahren ist auch in Gegenwart von Nickel brauchbar, vorausgesetzt, daß die Nickelmenge 15% (bezogen auf die Gesamtmenge Ni + Co) nicht übersteigt (vgl. Tab. 3).

Bestimmung in chloridhaltigen Lösungen. Chlorionen beeinträchtigen die Kobaltbestimmung, weil sie bei der Rücktitration mit Silbernitrat ebenso wie Rhodanid gefällt werden.

Man wird also die Chlorionen vor der Kobaltbestimmung im allgemeinen entfernen, z. B. durch Abrauchen mit Schwefelsäure oder durch wiederholtes Eindampfen mit Salpetersäure.

Wenn die Chlorionmenge im Verhältnis zum Kobalt nicht groß ist, kann man auch so verfahren, daß man in einem Teil der Probe den Chloridgehalt durch Titration mit Silbernitrat bestimmt und bei der Kobaltbestimmung die entsprechende Silbernitratmenge von der insgesamt zugesetzten Menge abzieht.

Die in Tab. 3 zusammengestellten Analysen von Kobaltchlorid zeigen, daß auf diese Art genaue Resultate zu erhalten sind. Wird die Chloridtitration nach Mohr ausgeführt, so ist der Äquivalenzpunkt in 0,1 n Lösungen ohne Vergleichslösung mitunter schwer zu erkennen. Wesentlich schärfer titriert man mit 0,2 n Silberlösung bei künstlichem Licht.

Aus Tab. 3 geht auch hervor, daß die Kobaltbestimmung auf diese Art in Chloridlösungen bei Gehalten bis zu etwa 15% Nickel brauchbare Werte gibt.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Kobalts als $Co[Hg(SCN)_4]$

Nach Sierra u. Carceles[6] ist zur quantitativen Abscheidung des $Co[Hg(SCN)_4]$-Niederschlages ein Zusatz von alkoholischen Hydroxylverbindungen (Glycerin, Äthanol) erforderlich. Auch Zinkionen sollen die Abscheidung der kristallinen Verbindung begünstigen.

Nach der Vorschrift der genannten Verfasser versetzt man die Kobaltnitratlösung mit gleichen Volumenteilen von 10%igem Glycerin und 96%igem Alkohol und fügt aus einer Bürette tropfenweise einen Überschuß einer 25%igen Lösung von Natrium- oder Ammoniumquecksilber(II)-rhodanid zu. Hierauf läßt man 4 Std stehen, gibt vor dem Filtrieren einige Tropfen einer sehr verdünnten Zinksulfatlösung zu, filtriert in einen Gooch-Tiegel, wäscht zunächst zweimal mit dem doppelten Volumen 1,5%iger Lösung von $Na_2[Hg(SCN)_4]$ oder $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$, hierauf in Anteilen mit dem gleichen Volumen Wasser und trocknet bei 120—130° C bis zur Gewichtskonstanz. Die Methode soll auch neben Nickel, Chrom und nicht zu viel Eisen gute Resultate liefern.

Nach unseren Erfahrungen kann man bei der gravimetrischen Kobaltbestimmung auf die Zusätze von Alkohol, Glycerin und auch von Zinksulfat verzichten. Der folgende vereinfachte Arbeitsgang hat sich bewährt:

Das Lösungsvolumen soll bei Co-Mengen von 3—15 mg etwa 5 ml, bei 20—30 mg Co etwa 10 ml betragen. Die Analysenlösung wird in einem 50 ml-Becherglas diesen Co-Mengen entsprechend mit 10 bzw. 20 ml Reagenslösung (0,05 m) versetzt. Nach

Tabelle 2. *Kobaltbestimmung in reinstem Kobaltnitrat $Co(NO_3) \cdot 6\,H_2O$*

Nr.	Einwaage	0,05 m $K_2[Hg(SCN)_4]$-Lösung		Gefunden $Co(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$	Δ
		zur Fällung zugesetzt	zur Rücktitration des Silberüberschusses* verbraucht		
	mg	ml	ml	mg	%
1	145,5	30,00	10,00	145,5	±0,0
2	145,5	30,00	10,00	145,5	±0,0
3	145,0	30,00	9,975	144,8	−0,16
4	150,0	30,00	10,15	149,9	−0,09
5	72,76	30,00	7,50	72,75	−0,01
6	70,40	30,00	7,425	70,56	+0,20
7	71,60	30,00	7,475	72,00	+0,50
8	30,00	20,00	11,025	29,82	−0,60
9	32,40	20,00	11,125	32,7	+1,0
10	36,40	20,00	11,25	36,37	−0,09

* Die zugesetzte Silbermenge betrug stets 20,00 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung.

Tabelle 3

Kobaltbestimmung in $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$ sowie in Gemischen von $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$ und $NiCl_2 \cdot 6\,H_2O$

In allen Versuchen wurden 30,00 ml $K_2[Hg(SCN)_4]$-Lösung zur Kobaltfällung und 30,00 ml $AgNO_3$-Lösung zur Rhodanidfällung zugesetzt

Nr.	Angewandt $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$	Zur Cl-Titration nach MOHR verbraucht ml 0,2 n $AgNO_3$-Lösung	Zur Rücktitration des Ag^+-Überschusses verbraucht ml 0,2001 n $K_2[Hg(SCN)_4]$-Lösung	Daher gefunden mg $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$	Fehler
	mg				%
1[1]	118,8	9,97[1]	14,40[1]	118,7	−0,05
2[1]	118,8	9,97[1]	14,425[1]	119,4	+0,50
3[1]	123,8	10,33[1]	14,45[1]	128,1	+0,20
4	237,7	9,975	15,00	237,9	+0,10
5	237,7	9,975	14,975	236,6	−0,45
6	118,8	5,00	15,00	119,5	+0,60
7	118,8	5,00	14,975	118,3	−0,46
8	237,7	10,475	14,75	238,0	+0,12
9	237,7	10,475	14,775	238,4	+0,48
10	237,7	11,00	14,50	238,6	+0,34
11	237,7	11,00	14,475	237,1	−0,23
12	237,7	11,50	14,25	238,9	+0,26
13	237,7	11,50	14,25	238,4	+0,26
14	237,7	11,75	14,10	237,3	−0,17
15	237,7	11,75	14,15	239,6	+0,68
16	237,7	12,05	14,05	242,0	+1,51
17	237,7	12,05	14,025	240,8	+1,08

[1] In den Versuchen 1, 2, 3 wurden 0,10025 mg $AgNO_3$-Lösung und 0,10123 n $K_2[Hg(SCN)_4]$-Lösung verwendet.

dem Durchmischen scheiden sich bald die Kristalle der Komplexverbindung ab. Nur bei Co-Mengen von 10 mg und weniger muß die Fällung etwa 4 Std stehen, bevor man filtriert. Das zeitweilige Umrühren des Niederschlages ist angezeigt. Man sammelt den Niederschlag in einem Glasfiltertiegel 1 G 4, wozu als Spülflüssigkeit das Filtrat selbst verwendet wird unter Benutzung einer kleinen Spritzflasche. Man wäscht dann mit reinem, kaltem Wasser. Die Menge des Waschwassers soll bei 20 mg Co 15—18 ml, bei 15 mg 12—13 ml und bei 3—5 mg Co 2—3 ml betragen. Getrocknet wird bei 110—160° C. Die Gewichtskonstanz wird in der Regel in 30 min erreicht. Der Umrechnungsfaktor auf Co beträgt 0,1198.

Zu der vorstehenden Arbeitsvorschrift ist zu bemerken, daß die Anwendung der gesättigten wäßrigen Lösung des Co-Komplexes als Spülflüssigkeit aus dem Fällungsgefäß in den Filtertiegel wegen der Löslichkeit des Niederschlages notwendig ist. Aus dem gleichen Grunde soll man nur kleine Mengen Waschwasser in mehreren Anteilen aufgießen, um den Niederschlag von den letzten Resten der konz. Reagenslösung zu befreien.

Tabelle 4. *Gewichtsanalytische Bestimmung von Kobalt als $Co[Hg(SCN)_4]$ in reinen Kobaltlösungen und in Kobalt-Nickelgemischen*

Nr.	Angewendet			Gefunden	Fehler
	Co	Ni			
	mg	mg	%	mg Co	%
1	3,1	—	—	3,0	−3,23
2	6,2	—	—	6,3	+1,60
3	15,3	—	—	15,4	+0,60
4	31,1	—	—	31,3	+0,60
5	31,1	—	—	31,2	+0,30
6	31,1	—	—	31,2	+0,30
7	31,4	1,4	4,2	31,3	−0,31
8	31,4	1,4	4,2	31,7	+0,91
9	31,4	1,4	4,2	31,3	−0,31
10	31,6	4,0	11,3	31,8	+0,56
11	15,8	2,0	11,3	15,8	±0,0
12	29,9	5,5	15,6	30,5	+1,69
13	29,9	5,5	15,6	31,2	+3,67
14	26,7	4,9	15,6	27,7	+3,16

Es ist nicht angezeigt, den Niederschlag zuletzt mit Alkohol zu waschen, weil durch die Berührung mit Äthanol feine Niederschlagsteilchen das Filter passieren und das Filtrat trüben. Der Niederschlag ist gegenüber der Trockentemperatur nicht empfindlich; erst beim Erhitzen auf 200° C zeigt sich eine geringfügige Gewichtsabnahme und schwach dunkle Verfärbung als Zeichen der beginnenden Zersetzung.

Die Resultate sind gut, wenn mindestens 15,0 mg Co zu bestimmen sind. Kleinere Co-Mengen sind wegen der Löslichkeit des Niederschlages im Wasser schwer zu behandeln (Tab. 4).

Die gewichtsanalytische Bestimmung hat sich auch bei Gegenwart von Nickel recht gut bewährt, wenn die Menge des Nickels nicht mehr als 12% beträgt. Über 15% Nickelgehalt erhält man zu hohe Werte (Tab. 4).

Zusammenfassung

Für die titrimetrische Bestimmung des Kobalt(II)-ions wird ein neues Verfahren vorgeschlagen, das auf der Kobaltfällung mit Dikaliumtetrarhodanomercurat(II) beruht. Der blaue, im Überschuß des Fällungs-

mittels unlösliche Niederschlag hat die Zusammensetzung $Co[Hg(SCN)_4]$. Man fällt das Kobalt mit einer bekannten Menge der 0,1 oder 0,2 n Reagenslösung im Überschuß, füllt das Ganze auf ein bestimmtes Maß auf und titriert in einem aliquoten Teil des Filtrates den Überschuß des Fällungsmittels, indem man einen Überschuß an Silbernitratlösung zugibt und den unverbrauchten Rest mit der 0,1 oder 0,2 n Reagenslösung zurückmißt. Zur Gehaltsbestimmung von Kobalt(II)-chlorid ist das Verfahren unmittelbar nicht geeignet. Man muß hier 2 Arbeitsgänge durchführen. In einer Einwaage wird die beschriebene Methode ausgeführt und in einer zweiten (gleich großen) Einwaage der Chloridgehalt nach Mohr bestimmt. Die bei dieser Bestimmung verbrauchte Menge an Silberlösung wird von der insgesamt verbrauchten Menge abgezogen. Gegenwart mäßiger Mengen Nickel stört nicht.

Für die gewichtsanalytische Bestimmung von Kobalt als $Co[Hg(SCN)_4]$ haben wir die von Sierra u. Cárceles angegebene Arbeitsvorschrift ohne Einbuße an Genauigkeit vereinfachen können.

Literatur

[1] Behrens, H.: diese Z. **30**, 140 (1891). — [2] Engle, W. D., u. R. G. Gustavson: J. Ind. Engng. Chem. **8**, 901 (1916); vgl. diese Z. **57**, 41 (1918). — [3] Köszegi, D., u. E. Salgó: diese Z. **130**, 403 (1949/50). — [4] Rupp, E., u. F. Pfennig: Chemiker-Ztg. **34**, 322 (1910). — [5] Salgó, É.: diese Z. **138**, 104 (1953). — [6] Sierra, F., u. F. Cárceles: An. Real. Soc. españ. Física Quim., Ser. B, **47**, 281 (1951); vgl. diese Z. **138**, 207 (1953). — [7] Willard, H. H., u. D. Hall: J. Amer. chem. Soc. **44**, 2237 (1922); vgl. diese Z. **65**, 73 (1924/25).

Frau Dozent Dr. É. Salgó, Pharmazeutisch-chemisches Institut der Medizinischen Universität Szeged, Beloiannisz tér 9 (Ungarn)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

II. Analyse anorganischer Stoffe

Kupfer. K. Czarnecki[1] beschreibt ein Verfahren zur *Mikrobestimmung von Kupfer*, das auf der Messung der Geschwindigkeit der Eisen(III)-Thiosulfatreaktion $2\,Fe^{3+} + 2\,S_2O_3^{2-} = 2\,Fe^{2+} + S_4O_6^{2-}$ beruht. Diese Reaktion wird durch Kupferionen katalytisch beschleunigt. Sie ist schon früher zur Kupferbestimmung herangezogen worden, wobei der Reaktionsfortschritt colorimetrisch verfolgt wurde[2]. Der Verf. verwendet demgegenüber die amperometrische (Dead stop-)Meßmethode. Er stellt fest, daß sich die Reaktion unter geeigneten Bedingungen (Fe^{2+}-Ionen in 10fachem, Thiosulfat in 5fachem Überschuß gegenüber den Fe^{3+}-Ionen; Konzentration aller Teilnehmer in der Größenordnung 10^{-4} m) in bezug auf die Fe^{3+}-Ionen annähernd wie eine Reaktion erster Ordnung verhält, für die das Produkt aus Konzentration des Cu^{2+}-Katalysators und der Reaktionshalbzeit eine Konstante ist, also $C_K \cdot \tau_{1/2} = A$. Die Stromintensität zwischen den beiden polarisierten Elektroden ist unter

den angegebenen Bedingungen linear abhängig von der jeweils noch vorhandenen Fe^{3+}-Ionenkonzentration. Zieht man den Anfangsstrom (vor Fe^{3+}-Zusatz) vom Gesamtstrom ab, so besteht direkte Proportionalität zwischen der Fe^{3+}-Konzentration und der Reaktionsgeschwindigkeit. Man kann demnach $\tau^1/_2$ unmittelbar bestimmen, A ergibt sich durch Messung von Cu^{2+}-Lösungen von bekanntem Gehalt, woraus dann die unbekannte Cu^{2+}-Konzentration C_K berechnet werden kann. Das Verfahren liefert bei einfacher und rascher Durchführbarkeit Resultate, die im Konzentrationsbereich von 6—30 μg Cu auf $\pm$ 2% genau sind. Die Bestimmung wird durch alle Substanzen gestört, die mit $S_2O_3^{2-}$-, Fe^{2+}- oder Fe^{3+}-Ionen als Oxydations- oder Reduktionsmittel reagieren; außerdem stören auch einige Metallionen, z. B. Cr- und Cd-Ionen. — *Ausführung.* In einen 100 ml-Becher werden 5 ml Thiosulfatlösung (Konzentration etwa $6{,}7 \cdot 10^{-4}$ m), 5 ml Ammoniumeisen(II)-sulfatlösung (Konzentration etwa $1{,}7 \cdot 10^{-3}$ m) und die bekannte Menge Kupfersulfatlösung (Konzentration 3,2 μg Cu/ml; zugefügte Cu-Menge in das Reaktionsgemisch im Bereich von $3 \cdot 10^{-6}$ bis $15 \cdot 10^{-6}$ Mole/l) mit so viel Wasser versetzt, daß das Endvolumen (samt der folgenden $FeCl_3$-Zugabe) in allen Messungen den gleichen Wert (am besten 30 ml) besitzt. Vor der $FeCl_3$-Zugabe wird die Intensität des Grundstroms mit Hilfe der amperometrischen Meßeinrichtung (2 Mikroelektroden aus poliertem Pt-Draht von 6 mm Länge und 0,5 mm ∅; Galvanometerempfindlichkeit $7{,}4 \cdot 10^{-8}$ Amp/Teilstrich der Skala; angelegte Spannung etwa 50 mV) festgestellt. Darauf werden der Lösung im Becher 2 ml Eisen(III)-chloridlösung in 0,025 m Salzsäure ($FeCl_3$-Konzentration etwa $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ Mole/l) zugefügt und bei gleichzeitiger Ingangsetzung der Stoppuhr wird der maximale Anfangsausschlag des Galvanometers erfaßt; dieser Wert (nach Abziehen der Intensität des Grundstroms), dividiert durch 2, gibt die Intensität des Stroms an, der durch die Lösung fließen wird, sobald die Hälfte der Fe^{3+}-Ionen reagiert hat. An der Stoppuhr mißt man nun die Zeit $\tau^1/_2$ ab, in der der Galvanometerausschlag auf den berechneten Stromintensitätswert gesunken ist. Aus den an Standardsystemen mit verschiedenem Cu-Gehalt erhaltenen $\tau^1/_2$-Angaben wird der A-Mittelwert berechnet, der dann zur Bestimmung des Cu-Gehalts unbekannter Proben dient. Die benutzten Pt-Mikroelektroden müssen vor jeder Messung in Chromschwefelsäure gereinigt werden.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 377—382 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Łódź (Polen). — [2] Siehe u. a. K. B. Jacimirskij: Ž. anal. Chim. **10**, 344 (1955); vgl. diese Z. **152**, 447 (1956). M. Hřivnáč

Ein chromatographisches Verfahren zur Mikrobestimmung von Kupfer, Nickel, Cadmium und Zink wird von J. Minczewski und A. Fołdziñska[1] beschrieben. Das Verfahren beruht auf der Fällung der Metalle in Form ihrer Dithizonate auf dem mit Pufferlösung und Fällungsreagens imprägnierten Papier. Als Fällungsreagens dient eine 0,05%ige Lösung von Dithizon in CCl_4. Das Papier (Whatman Nr. 2) wird in Streifen von 10 cm Breite geschnitten, zusammengerollt, 12 Std in eine Pufferlösung (Clark-Lubs, p_H 9) eingetaucht, 12 Std luftgetrocknet und danach mit der Dithizonlösung imprägniert. Das so vorbereitete Papier wird in 6×100 mm Streifen mit keilförmigem Anfang geschnitten. Die einzelnen Lösungen werden mit einer Mikropipette in ein entfettetes Petri-Schälchen übergeführt (je Analyse genügt 1 Tr. zu etwa 0,025 ml, 0,025—0,25 μg/ml Cu, Cd, Zn, Ni enthaltend). Eine Erhöhung der sehr geringen Beweglichkeit der Dithizon-Metallsalzkomplexe wird durch Zusatz eines Tropfens Ammoniaklösung erreicht. Ammoniak dient auch zur Entwicklung des Chromatogramms (bei Zimmertemperatur in einer trockenen Chromatographierkammer). Die Komponenten erscheinen in folgender Reihenfolge: Cu (braun), Cd (orangegelb), Ni (violett), Zn (hellrot). Aus der Intensität und Breite

der Zonen lassen sich durch Vergleich quantitative Aussagen abschätzen. Ag, Hg, Sn, Bi, Fe, Pb, Mn stören nicht, Co dagegen darf nicht in höheren Konzentrationen als 5 μg/ml in der Lösung vorliegen, da es sich als violettes Dithionat gleichmäßig über den Streifen verteilt und quantitative Aussagen erschwert oder unmöglich macht.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 575—580 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.)
Abt. analyt. Chem., Kernforschungsinst., Warschau. H.-J. Drewitz

Über die Ausnutzung des Ionenaustauschvermögens des Papiers zur Cadmium-Indiumtrennung berichten W. Kemula und K. Brajter[1]. Das Trennungsvermögen des Papiers gründet sich auf die sauren Eigenschaften der Cellulose, d. h. auf die Gegenwart von —OH und —COOH-Gruppen in ihrem Gerüst. Von diesen kommt unter geeigneten Versuchsbedingungen (Grundelektrolyt 0,2 n Ammoniumchloridlösung; p_H des Gesamtsystems 3,7; Raumtemperatur) nur die Wirkung der Carboxylgruppen zum Ausdruck. Von dem genannten Ionenpaar Cd^{2+} — In^{3+}, dessen beide Vertreter durch das gleiche Halbwellenpotential gekennzeichnet sind, weist das dreiwertige In ein größeres Adsorptionsvermögen auf, so daß das zweiwertige Cd im Eluat früher erscheint. Das Erhöhen der Konzentration des Grundelektrolyts über 1 n, wie auch die Abnahme des p_H-Wertes des Systems beeinträchtigen das Adsorptionsvermögen des Papiers und dadurch auch die Trennleistung. — *Arbeitsweise.* Man bringt einen 30 × 3 cm-Streifen Whatman-Papier Nr. 4 mit dem oberen Ende in die Wanne mit der Lösung der Cd^{2+}- und In^{3+}-Ionen (Verhältnis Cd : In von 8 : 1 bis 1 : 2) in 0,2 n NH_4Cl-Lösung, chromatographiert absteigend und untersucht kontinuierlich das am unteren Ende des Papierstreifens gesammelte Eluat (Strömungsgeschwindigkeit 0,5 ml/Std) mit Hilfe eines Registrierpolarographen (Volumen des polarographischen Durchflußgefäßes etwa 0,1 ml). Der Papierstreifen muß sich in einem dichten chromatographischen Cylinder unter der Atmosphäre der gesätt. Dämpfe des Grundelektrolyten befinden. Das Trennverfahren gibt bei einer Analysendauer von etwa 10 Std in dem Konzentrationsbereich von 10^{-3} bis 10^{-4} n Cd- bzw. In-Lösungen Resultate, die auf $\pm$ 3% reproduzierbar sind.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 219—224 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.)
Inst. anorg. Chem., Univ. Warszawa (Polen). M. Hřivnáč

Die polarographische Bestimmung von Germanium ist nach N. Konopik[1] durch Polarographie als *Brenzcatechingermaniumsäure* möglich, indem in saurer Lösung (1 m $NaClO_4$ mit Perchlorsäure-Glykokoll-Pufferlösung auf p_H 1,50 eingestellt) mit Brenzcatechinzusatz (0,9 m) polarographiert wird. Die Stufenhöhe ist dann im Bereich $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ bis $7 \cdot 10^{-3}$ m Lösung der Konzentration streng linear proportional. Das Halbstufenpotential liegt bei —0,7 V, ist also relativ positiv, ist aber auch p_H-abhängig und verändert sich nur wenig mit dem Ge-Gehalt. Da die Stufenhöhe auch bei Brenzcatechinüberschuß etwas von dessen Gehalt abhängt, wird zweckmäßig mit hohem und möglichst konstantem Überschuß (100fach) gearbeitet. Wird Ge^{IV} im Anschluß an seine Abtrennung durch Destillation bestimmt, so wird am besten in 0,1 ml Glykokoll aufgefangen, unter Kühlen durch Zugabe von Natronlauge (carbonatfrei) auf den p_H-Wert 1,5 eingestellt, mit Brenzcatechin versetzt, der p_H-Wert kontrolliert und mit Perchlorsäurelösung aufgefüllt. As^{III} stört das Polarogramm und wird am besten durch Oxydation zu As^V eliminiert. Gehalte von $5 \cdot 10^{-4}$ m an Kieselsäure sind ohne Einfluß. Der Gehalt wird am besten durch Eichzusatz bestimmt.

[1] Mh. Chem. **91**, 717—728 (1960). Anorg. u. physikal.-chem. Inst., Univ. Wien (Österreich). K. Cruse

Für die halbquantitative Mikrobestimmung des Gesamtgehaltes an Zirkonium und Hafnium in Lösungen, die komplexbildende Säuren (besonders Schwefel- und Oxalsäure) enthalten, haben A. Górski und J. Moszczyńska[1] ein einfaches säulenchromatographisches Verfahren an Aluminiumoxyd entwickelt. Die Grundlage der Methode bildet die spezifische Farbreaktion der erwähnten Metalle mit Alizarin S in stark saurem Medium[2]. Die störenden komplexbildenden Säuren (H_2SO_4, $H_2C_2O_4$) werden auf einer kurzen Säule von mit Salzsäure angesäuertem Aluminiumoxyd, die als Anionitsäule wirkt, gegen Cl^--Ionen ausgetauscht. Der chromatographische Verdrängungsvorgang wird unter gleichzeitiger Zugabe der Alizarinlösung vorgenommen, so daß in gewissem Abstand vom Anfang der Säule, wenn die SO_4^{2-}- bzw. $C_2O_4^{2-}$-Ionen durch die Wirkung des Anionits schon ausgetauscht worden sind, ein violett- bis hellbraun gefärbter Streifen der nun nicht gehemmten Farbreaktion zwischen Zr bzw. Hf und Alizarin S erscheint. Die Nachweisempfindlichkeit liegt bei 0,007 mg Zr-Oxychlorid/ml Lösung; in dem Konzentrationsbereich von 0,007 bis 0,6 mg Zr-Oxychlorid/ml sieht die entwickelte chromatographische Säule so aus, daß sich unter einer breiten weißgefärbten Zone am rosagefärbten Hintergrund (Farbumsatz des Alizarins mit Aluminium) ein brauner Streifen bildet. Ist der Zr-Oxychloridgehalt der Probe $>$ 0,6 mg/ml, dann ist die obere weiße Schicht durch eine breite violettgefärbte Zone ersetzt. Die Breite und die Farbintensität des braunen Zr-Streifens sind dem Gehalt der zu untersuchenden Probelösung an Zr- bzw. Hf-Ionen annähernd proportional. Die Auswertung geschieht am besten durch visuellen Vergleich der entwickelten Chromatographiesäule mit einer Farbphotographie der vorher dargestellten Standardskala, da sich die ursprüngliche Farbintensität der Streifen verhältnismäßig rasch (schon nach wenigen Stunden) ändert. — *Arbeitsweise.* Man füllt die Chromatographiesäule (Durchmesser 4 mm, Länge 100 mm, oben trichterförmig erweitert), mit 3 g noch feuchtem Aluminiumoxyd „für Chromatographie", die man vorher mit 9 ml Wasser und 1 ml 1,4 n Salzsäure behandelt und danach durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt hat. Man bringt 2 Tr. (= 0,1 ml) 0,15%iger Alizarin S-Lösung und unmittelbar darauf 2 Tr. (= 0,1 ml) der zu untersuchenden Probelösung auf die Säule und läßt ohne Waschen entwickeln. Zur Herstellung der Standardskala verfährt man auf gleiche Art mit Lösungen, die 7,44; 5,92; 1,49; 0,74; 0,59; 0,29; 0,15; 0,07; 0,06; 0,015; 0,007 und 0,0059 mg Zr-Oxychlorid in 1 ml 1 n Schwefelsäure enthalten.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 395—400 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. Metallurgie, Polytechnik, Warszawa (Polen). — [2] Manning, D. L., u. S. C. White: Analyt. Chemistry **27**, 1389 (1955); vgl. diese Z. **151**, 383 (1956).

M. Hřivnáč

Colorimetrische Vanadiumbestimmung als Vanadylsulfat. Nach Untersuchungen von M. Kranz und J. Krzyżniak[1] kann Vanadium durch Messung der Farbintensität der blauen Vanadium(IV)-sulfatlösung sehr einfach z. B. in den *Vanadiumkatalysatoren der Schwefelsäurefabrikation* bestimmt werden. Die blaue $VOSO_4$-Lösung erfüllt das Lambert-Beersche Gesetz im Konzentrationsbereich von 0,05 bis 0,7 mg V/ml; auf die Farbintensität der Lösung sind der Überschuß des Reduktionsmittels (Natriumsulfit), der p_H-Wert des Reaktionsgemisches (insofern dieses saure Reaktion aufweist) wie auch die Zeit ohne wesentlichen Einfluß (in den ersten 2 Std nach Herstellung nimmt die Extinktion der Lösung um etwa 3% ab; dann ist die Lösung völlig beständig). Die Bestimmung wird durch die Gegenwart von Co und Ti (in Konzentrationen von 10—20 mg/ml) und besonders von Cr (schon in Konzentrationen von 2 mg/ml) gestört (Erhöhung der Extinktionswerte); dagegen stören nicht Mn, Fe, Ni, Mo, W, Pb und U, wenn ihre Gehalte dem Gehalt der zu untersuchenden Probe an V^V-Ionen annähernd gleich sind. — *Ausführung.* Das zu analysierende Material (etwa 1—10 mg V^V enthaltend) wird in 3 ml siedender konz.

Schwefelsäure gelöst, die Lösung wird nach Abkühlung auf Raumtemperatur mit 10 ml Wasser verdünnt, dann erneut abgekühlt, in einem 20 ml-Meßkolben mit 2 ml 10%iger, frisch bereiteter Natriumsulfitlösung versetzt und mit Wasser zur Marke ergänzt. Nach 10 min mißt man die Lichtdurchlässigkeit der gefärbten Lösung unter Verwendung eines Filters mit dem Durchlässigkeitsmaximum im Bereich von 5700–7000 Å. Die Eichgerade wird mit Vanadium(V)-standardlösungen unter den gleichen Bedingungen gewonnen.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 243–246 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. anorg. Chem. Univ., Poznań (Polen). M. Hřivnáč

Die Methoden zur Trennung und Bestimmung von Niob und Tantal werden von P. Münchow[1] einer kritischen Betrachtung unterzogen. An Hand von 153 Schrifttumshinweisen werden die Bestimmung nach vorausgegangener Trennung (Fällung, Chromatographie, Extraktion, Chlorierung) und die Bestimmung der Elemente nebeneinander [Oxydimetrie (Nb), Photometrie, Polarographie (Nb), Radiochemie, Spektralanalyse] behandelt. (Die Röntgenfluorescenz-Spektrometrie ist nicht berücksichtigt, der Ref.) Der Verf. kommt zu dem Schluß, daß die Trennung der Elemente durch Extraktion und Ionenaustauscherchromatographie die größten Aussichten auf Erfolg verspricht.

[1] Chemiker-Ztg. **84**, 490–494 u. 527–532 (1960). Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin-Dahlem. A. Stetter

Selen. *Zur photocolorimetrischen Bestimmung kleiner Mengen Selen* verwenden A. Kotarski und Z. Marczenko[1] das Reduktionsverfahren zu elementarem Selen mit Zinn(II)-chlorid als Reduktionsmittel nach vorangegangener Abtrennung des Selens von Störstoffen durch Destillation. In der folgenden Arbeitsvorschrift sind die von den Verff. festgestellten optimalen Bedingungen berücksichtigt: Man versetzt die 0,2–4 mg Se enthaltende Probenmenge (z. B. *Abfallschwefelsäure, Abfallammoniumsulfat, mineralisierte organische Substanz*) in dem 100 ml-Kolben einer Destillationsapparatur mit 2 ml verd. Schwefelsäure (1:1) und mit 30 ml konz. Salzsäure, erwärmt zum Sieden und läßt aus dem Tropftrichter gesätt. Bromwasser in dem Maße zutropfen, als Brom in die Vorlage übergeht (im ganzen etwa 12 ml Bromwasser). Wenn weiße Schwefelsäurenebel erscheinen, wird die Destillation unterbrochen. Man läßt abkühlen, gibt weitere 10 ml konz. Salzsäure zu und setzt die Destillation unter Zutropfen von etwa 5 ml Bromwasser fort, bis wieder Schwefelsäurenebel erscheinen. Das Destillat wird in einen 100 ml-Meßkolben gespült, dort mit 2 ml 5%iger Lösung von Gummi arabicum (als Schutzkolloid) und tropfenweise mit 10%iger Zinn(II)-chloridlösung versetzt, bis das freie Brom reduziert ist und die Lösung 2 ml der $SnCl_2$-Lösung im Überschuß enthält. Man füllt dann mit Wasser zur Marke auf, läßt 10 min stehen und photometriert die klare braunorange gefärbte Lösung in 2 cm-Küvetten unter Verwendung eines Blaufilters gegen Wasser als Vergleichsflüssigkeit. Die Eichkurve wird mit SeO_2-Standardlösungen unter den gleichen Bedingungen (einschließlich der Destillation) gewonnen. Das Beersche Gesetz ist im Konzentrationsbereich 0–40 µg Se/ml erfüllt. – Beim Destillieren ohne Bromzusatz gehen nur etwa 90% des Selens in die Vorlage über. Die Resultate sind aber auch hier reproduzierbar und für orientierende Bestimmungen ausreichend genau, wenn die Eichkurve unter den gleichen Bedingungen aufgestellt wird. — In Abwesenheit des Schutzkolloids Gummi arabicum oder mit Glycerin als Schutzkolloid ist die Lösung des elementaren Selens trüb und weniger beständig, ihre Lichtabsorption ist aber doppelt so hoch als die der klaren Lösung. Man kann auch dies zur Selenbestimmung verwenden.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 235–242 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. allgem. Chem., Warszawa (Polen). M. Hřivnáč

Komplexometrische Mikrobestimmung von Kobalt mit ÄDTA. Eine schnelle und genaue Methode zur Bestimmung von 25 μg Kobalt in 10 ml Lösung bei visueller, oder in 25 ml bei photometrischer Endpunktsbestimmung, beschreibt R. N. Sen Sarma[1]. Als Endpunktsanzeige wird die bei der Titration mit ÄDTA auftretende Entfärbung der blauen Lösung verwendet, die man durch Zusatz von Aceton oder Amylalkohol zu einer mit einem Überschuß von Ammoniumrhodanid versetzten neutralen oder schwach essigsauren Kobaltlösung erhält. Pyrophosphat-, Citrat- und Oxalationen stören, ebenso alle Kationen mit Ausnahme der Alkalimetallionen. Eine gewisse Menge von Orthophosphat-, Fluorid- und Tartration ist zulässig; durch Maskierung kann der Einfluß von Eisen, Kupfer, Aluminium und den Erdalkalimetallen ausgeschaltet werden; in Gegenwart von Nickel wird Kobalt mit Amylalkohol extrahiert. Für das Zustandekommen einer 1:1-Reaktion zwischen Kobalt und ÄDTA muß die Konzentration von Aceton zwischen 30 und 35%, die von Ammonumrhodanid bei 5% liegen. — *Ausführung.* Ein gemessenes Volumen der schwach sauren Probelösung wird in einem 50 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 2 n Natronlauge eben alkalisch gemacht und mit 2 n Essigsäure gegen Lackmus angesäuert. Es werden so viel 50%ige Ammoniumthiocyanatlösung und Aceton zugesetzt, daß die Mischung die erforderliche Zusammensetzung aufweist. Das Gesamtvolumen beträgt 20 ml. Die ÄDTA-Maßlösung wird zugesetzt, bis die Lösung farblos oder schwach rosa wird. Zur photometrischen Endpunktsbestimmung wird das Volumen auf 25 ml gebracht; der Verf. verwendet ein Hilger-Spekker Absorptiometer H 760, mit einer 4 cm-Küvette und Filter Nr. 7. Nach jedem Titerzusatz wird gerührt. Wird Amylalkohol an Stelle von Aceton verwendet, so muß die NH_4CNS-Konzentration zumindest 12,5% betragen. Die Lösung wird mit 10 ml Amylalkohol geschüttelt und dann titriert. Die Erdalkalien werden durch Zusatz von 0,5 g Ammoniumsulfat gefällt, wobei in Gegenwart von Blei die Resultate zu hoch ausfallen; in Gegenwart von Eisen und Aluminium werden 10 ml der Probelösung mit 4 Tr. 6 n Salzsäure angesäuert, mit 2 Tr. 50%iger NH_4CNS-Lösung versetzt und festes NaF zugesetzt, bis die Färbung des Rhodanidkomplexes verschwindet, und dann noch weitere 0,2 g. Der Verf. empfiehlt in Gegenwart von Eisen zur Trockne einzudampfen, den Rückstand mit 4 Tr. 6 n Salzsäure anzusäuern und in 10 ml Wasser aufzunehmen. Die Bestimmung wird dann wie oben weitergeführt. Ist Kupfer zugegen, so wird bis zum Auftreten eines leichten Niederschlages neutralisiert, dieser mit Essigsäure gelöst und das Kupfer durch Zugabe von 2 g KJ gefällt. Ist auch Eisen anwesend, so wird die Eisenabscheidung, wie oben angeführt, zuerst vorgenommen. In Anwesenheit von Nickel wird nach der von R. S. Young und A. J. Hall[2] angegebenen Methode das Kobalt mit Amylalkohol ohne Ätherzusatz extrahiert. Der Alkoholextrakt wird dann über 10 ml einer Mischung von 2,5 ml der bei der Extraktion verwendeten NH_4CNS-Lösung und 7,5 ml Wasser bis zur Entfärbung titriert. Die Resultate dieser Methode sind nicht stöchiometrisch, und in Gegenwart eines großen Nickelüberschusses fallen die Resultate viel zu hoch aus.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 717—719 (1960). Chem. Engng. Dep., Jadavpur Univ., Calcutta (Indien). — [2] Analyt. Chemistry, **18**, 264 (1946); vgl. diese Z. **128**, 346 (1948). L. J. Ottendorfer

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Ein colorimetrisches Mikroverfahren zur Bestimmung von Piperazin (Pi) in Nahrungsmitteln haben H. F. Beckman und L. Feldman[1] ausgearbeitet. Die Methode beruht auf der Extraktion des Piperazins und der Reaktion mit 1,4-Benzochinon. — *Arbeitsweise.* Zur Aufstellung einer Eichkurve pipettiert man aus einer

Lösung von 200 mg Pi in 100 ml Wasser 0-, 5-, 10-, 15- und 20 ml-Anteile in je einen 100 ml-Meßkolben, versetzt mit je 0,3 ml 12 n Schwefelsäure, füllt jeden der Kolben mit dest. Wasser bis zur Marke auf und verdünnt dann je 20 ml dieser Lösungen mit Wasser wieder auf je 200 ml. Von diesen Verdünnungen überträgt man je 5,0 ml in Reagensgläser, gibt in jedes Glas 5,0 ml frisch bereitetes Chinonreagens (siehe unten), fügt je 1 ml 1 n Kalilauge in 50%igem Äthanol zu und stellt die Gläser 10 min lang in ein Wasserbad von 80° C. Nun kühlt man die Ansätze in kaltem Wasser auf Raumtemperatur ab und ermittelt sofort ihre Extinktion bei 490 nm, wobei man die O-Stellung des Spektrophotometers mit einem Leeransatz aus den Reagentien einstellt. Um die Standardkurve für die Bestimmung des Pi-Gehaltes eines bestimmten Lebensmittels zu erhalten, wägt man von diesem je 10,0 g in sechs 250 ml-Erlenmeyer-Kolben, versetzt dort mit wechselnden Mengen der Pi-Stammlösung sowie je 0,3 ml 12 n Schwefelsäure und füllt auf 100 ml auf. Dann schüttelt man 30 min, läßt 10—15 absitzen und filtriert durch eine etwa 0,6 cm dicke Hyflo-Supercelschicht. Dies wiederholt man, wenn die Lösung nicht ganz klar ist. 20 ml des Filtrats verdünnt man auf 200 ml. 5 ml dieser Verdünnung behandelt man weiter wie oben beschrieben. Für die Ermittlung des Pi-Gehaltes von Nahrungsmitteln wägt man von diesen soviel ab, daß die Endkonzentration der Probe etwa 100 μg Pi beträgt — von einer 0,05% Pi enthaltenden Probe also 10,0 g — und verfährt wie beschrieben. Die Reaktion ist spezifisch für Pi, da in Nahrungsmitteln keine weiteren Stoffe vorkommen, die mit p-Chinon analoge Farbreaktionen eingehen. Die Analysenwerte liegen (Tabelle im Original) zwischen 96 und 112% der Theorie. — *Chinon-Reagens.* Man löst (täglich frisch) 0,10 g durch Dampfdestillation gereinigtes p-Benzochinon in 2,5 ml Eisessig und füllt mit 95%igem Äthanol auf 100 ml auf[2].

[1] J. agric. Food Chem. 8, 227—228 (1960). State Chemist Lab., Tex. Agric. Exp. Station, College Station, Tex. (USA). — [2] Fourcy, M.: J. Pharmac. Chim. **20**, 116 (1934); vgl. diese Z. **105**, 307 (1936). K. Söllner

Eine neue Methode zur Bestimmung des Kupfers in stark gefärbten Alkohol-Wassergemischen (Branntwein) entwickelte A. Popoff[1]. Sie beruht auf der quantitativen Adsorption der Kupferionen an Wofatit F. — *Ausführung.* Durch eine Wofatit F-Säule (1 cm ⌀, 5 cm Höhe) läßt man 100 ml der Untersuchungsflüssigkeit laufen. Sie soll in etwa 1 Std die Säule passiert haben. Mit 10—20 ml 40%igem Äthanol wird 1—2 min gespült und anschließend mit 10 ml 10%iger Salzsäure das Kupfer während 10 min eluiert. Nach Auswaschen der Wofatitschicht mit 30 ml 1%iger Salzsäure und zuletzt mit 20 ml dest. Wasser wird das Eluat auf 100 ml aufgefüllt. 3 ml davon (5—60 mg/l Kupfer) versetzt man in einem 50 ml-Meßkolben mit 10 ml Acetatpuffer (100 g Ammoniumacetat/100 ml) und füllt bis 49 ml mit Wasser auf. Danach werden 0,5 ml Rubeanwasserstoffsäurelösung (0,1 g/100 ml 96%iges Äthanol) hinzugefügt und bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt. Unter Verwendung eines Rotfilters photometriert man die gut geschüttelte Lösung und ermittelt den Kupfergehalt an Hand einer Eichkurve. — Die *Standardlösungen* werden aus chemisch reinem Kupferacetat hergestellt und sollen zwischen 1 und 60 mg/l Kupfer enthalten. — Die Genauigkeit der beschriebenen Methode liegt bei 3—4% relativ.

[1] Nahrung **3**, 1079—1085 (1959). Chem. Inst., Bulgar. Akad. Wiss., Sofia (Bulgarien). Annemarie Hollstein

Pflanzenanalyse nach der Ameisensäuremethode. E. Lehmann und H. Birsgal[1] trennen ohne komplizierte Apparaturen Pflanzensubstanz in 5 Fraktionen auf. Das vorgetrocknete Material wird mit Fettlösungsmitteln extrahiert (1. Fraktion *Fettstoffe*), der Rückstand fein gemahlen und mit höchstprozentiger Ameisensäure

versetzt. Dabei werden alle vorhandenen Stoffe mehr oder weniger mit Ameisensäure verestert, worauf die folgende Trennung beruht. Die *Zellstoffe* (2. Fraktion) bleiben ungelöst. Sie werden abzentrifugiert und mit verd. Natronlauge oder Cuoxam-Lösung entformyliert. Aus der Lösung fällt man mit Eisessig die *Stärkefraktion* (3. Fraktion), die sich mit verd. Natronlauge entacylieren läßt, und anschließend mit Äther als 4. Fraktion die *Proteine*, die mit wäßriger Piperidinlösung entacyliert werden. In der Restlösung befinden sich alle *mittel- und niedrigmolekularen Stoffe* sowie der größte Teil der Mineralstoffe. Sie werden durch Eindampfen im Vakuum gewonnen und bestimmt. Diese 5 Fraktionen sind für *Erbsmehl*, *Buschbohnenmehl*, *Weißkohl*, *Gerstenstroh*, *Roggenmehl*, *Weizenmehl*, *Kartoffel*, *Lupine* und *Sojabohnenmehl* bestimmt worden. Unter Berücksichtigung des Wasser- und Aschegehaltes ist die Summe in allen Fällen 100%.

In einer weiteren Mitteilung zeigen E. Lehmann und H. Schanze[2], daß der gleiche Analysengang auch im Halbmikromaßstab durchgeführt werden kann. Die Einwaage beträgt an Stelle von 1 g nur 100 mg, an Stelle von 100 ml Ameisensäure werden 20 ml verwendet. Durch die im Verhältnis höhere Ameisensäuremenge steigt der Veresterungsgrad der Stärke- und Proteinfraktion an, was jedoch der Trennung nur dienlich ist. Es wird festgestellt, daß die Entacylierung der Stärkefraktion mit Natronlauge nicht vollständig ist und leicht etwas zu hohe Werte liefert. Bei Entacylierung mit Piperidin erhält man in allen Fraktionen angemessene Werte. Als Untersuchungsmaterial sind *Erbsen*, *Linsen*, *Gerste*, *Raps*, *Wirsingkohl* und *Weißkohl* herangezogen worden.

[1] Landwirtschaftl. Forsch., Sonderheft **14**, 122—123 (1960). Inst. Pflanzenernähr., Bodenchemie und Bodenbiologie, Techn. Univ. Berlin. — [2] Landwirtschaftl. Forsch., Sonderheft **14**, 124—125 (1960). Margot Zimmermann

Noch 0,01 ppm 1-Chloro-2-nitrobenzol in Ananasfrüchten lassen sich nach Extraktion mit Benzol, Reduktion, Diazotierung und Kupplung mit N-(1-Naphthyl)-äthylendiamin durch Photometrieren bei 540 nm bestimmen, wie H. Y. Young[1] berichtet. Man schneidet zunächst 150 g Fruchtfleisch von 4 Früchten in kleine Stücke, setzt 100 ml Wasser und 150 ml Benzol zu, homogenisiert, zentrifugiert (1500 U/min) 10 min lang, hebert 100 ml der überstehenden Flüssigkeit ab, befreit diese von Farbstoffen durch Filtration durch eine 5 g-Säule mit Attapulgus-Ton und Celite (2:1), wäscht die Säule mit 60 ml Benzol, dampft den entfärbten Extrakt auf 100 ml ein, setzt 10 ml 95%igen Alkohol, 10 ml 1 n Salzsäure und 0,2 ± 0,01 g Zinkpulver zu und dampft anschließend auf 5 ml ein. Man filtriert in einen 25 ml-Meßkolben, setzt 1 ml 1%ige Natriumnitritlösung und nach 10 min 1 ml 10%ige Ammoniumsulfamatlösung zu, schüttelt den geschlossenen Kolben gut um, gibt nach weiteren 10 min 1 ml 1%ige N-(1-Naphthyl)-äthylendiamindihydrochloridlösung zu, verdünnt zur Marke und photometriert nach 20 min bei 540 nm.

[1] J. agric. Food Chem. 8, 213—214 (1960). Pineapple Res. Inst. of Hawaii, Honolulu, Hawaii. Klaus Brodersen

Bei der Zuckerbestimmung nach Luff-Schoorl schlagen E. L. Krugers Dagneaux und P. Raymond[1] eine kleine Abänderung vor. Ausgehend von der auch durch sie bestätigten Erfahrung, daß die Art des Siedens der Reaktionslösung eine große Rolle spielt, während die Anheizzeit von geringem Einfluß ist, haben sie das Erhitzen in reproduzierbarer Weise festgelegt. Nachdem man die Lösung auf freier Flamme zum Sieden erhitzt hat, stellt man den Kolben sofort in ein Glycerinbad von 120° C und beläßt ihn darin genau 10 min. Für *Fructose*, *Glucose* und damit

auch *Saccharose* können die alten Tabellen benützt werden, bei *Lactose* werden jedoch etwas zu niedrige Werte erhalten, so daß eine neue Tabelle für diesen Zucker aufgestellt werden mußte.

[1] Chem. Weekbl. **56**, 533–534 (1960) [Holländisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.)
L. Acker

Zur Bestimmung des Fettgehaltes in Milch benützen P. Navellier, R. Brunin und M. Surre[1] die Extraktion mit Methylal (Formaldehyd-dimethylacetal). Dieses Lösungsmittel koaguliert Eiweiß und bricht Lipoid-Protein-Symplexe. Weiterhin wird die Extraktion durch die Anwesenheit von Formaldehyd als Konservierungsmittel nicht gestört. Das Lösungsmittel ist auch für die Extraktion des Fettes aus homogenisierter Milch geeignet und erweist sich als besonders brauchbar in Mischung mit Methanol. — *Arbeitsvorschrift.* Man gibt 200 ml einer Mischung Methylal-Methanol (4:1) in den Kolben eines Perforators für leichte Lösungsmittel und pipettiert 10 ml Milch in das Extraktionsrohr des Perforators. Nach Zusammensetzen der Apparatur regelt man die Wärmezufuhr so, daß je Sekunde 1 Tr. des Lösungsmittels vom Kühler abtropft. Nach 8 Std engt man den Extrakt durch Destillation ein und vertreibt die letzten Spuren bei 45–50° C. Den Rückstand behandelt man zur Reinigung mit 20–25 ml Chloroform oder Petroläther in mehreren Anteilen. Man filtriert in eine Kristallisierschale, dampft auf dem Wasserbad ab und trocknet 30 min im Trockenschrank bei 100° C. Nach Abkühlen im Exsiccator wird ausgewogen.

[1] Ann. Falsificat. Exp. Chim. **53**, 379–390 (1960). Lab. Municipal, Paris (Frankreich). L. Acker

Über die spektrophotometrische Bestimmung von Fluroral und Uranin in Milch berichtet E. A. Corbin[1]. Es handelt sich darum, das Verschwinden von Antibiotica, die in das Euter infundiert wurden, aus der Milch quantitativ zu verfolgen. Das wird durch das öllösliche Fluorescein (Fluroral) und das wasserlösliche Dinatriumfluorescein (Uranin) erreicht, die mit dem Antibioticum infundiert werden und die gleiche Ausscheidungsrate wie dieses mit der Milch aufweisen. Uranin bestimmt man im natronlaugealkalischen Filtrat bei 480 nm und Fluroral im Ätherextrakt des Wolframatfiltrates bei 420 nm.

[1] J. Dairy Sci. **43**, 920–924 (1960). Dairy Prod. Lab., Eastern Utilization Res. Develop. Div., USDA, Washington, D. C. (USA). E. Müller, Würzburg

Mikrobestimmung von Kaliumjodid in Vollsalz. V. Hamann und A. Herrmann[1] modifizierten die Jodbestimmung von van Meulen und arbeiteten folgende *Vorschrift* aus: 100 g des Salzes werden in 500 ml dest. Wasser gelöst, gegebenenfalls filtriert und 100 ml des Filtrates gegen Methylrot mit 0,1 n Salzsäure neutralisiert, mit einem Tropfen 4%iger Oxalsäurelösung und mit 5 ml einer 1 n Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt. Anschließend werden 5 ml gesätt. Bromwasser (kräftig schütteln!) und 5 ml etwa 25%ige Ameisensäure hinzugefügt. Nach Stehenlassen bis zur völligen Entfärbung versetzt man mit 1 ml 15%iger Kaliumjodidlösung, läßt kurz im Dunkeln stehen und gibt dann 1 ml 0,5%ige Stärkelösung hinzu. Mit 0,01 n Natriumthiosulfatlösung wird aus einer 2 ml-Mikrobürette (alle 4–5 sec 1 Tr.) bis zur Entfärbung titriert. Die Thiosulfatlösung ist in gleicher Weise gegen Kaliumjodid einzustellen (0,06–0,08 g in 100 ml lösen, davon 2 ml auf 500 ml verdünnen, davon 100 ml verwenden).

[1] Mitt.-Bl. Ges. Dtsch. Chem. Lebensmittelchem. gerichtl. Med. **14**, 162 (1960).
Annemarie Hollstein

Vitamine. *Die chemische Bestimmung von Thiamin in Lebensmitteln* nach B. GASSMANN[1] ist eine Variante der Thiochrommethode. Man geht von einer 1,5—80 μg Thiamin enthaltenden Einwaage aus, behandelt 30 min mit 60 ml 0,1 n Salzsäure in Siedehitze, bringt nach dem Abkühlen mit 3,7 m-Natriumacetatlösung auf p_H 4,5 und bebrütet mit Diastase (0,2 g/1,5 g Substanz) bei 37—38° C 4—15 Std lang. Thiamin wird zur Reinigung an Decalso (Decalso for Thiamine-Determination, Fisher Scientific Co., Pittsburgh, Pa.) adsorbiert, mit heißem Wasser (70—80° C) nachgewaschen und bei 70° C mit einer 25%igen Lösung von KCl in 0,1 n Salzsäure eluiert. Vom Eluat werden 3 Ansätze zu 10 ml (2 für den Testwert, 1 für den Blindwert), von einer Thiamin-Arbeitslösung (0,4 μg/10 ml) ebenfalls 3mal 10 ml (mit einer Spatelspitze KCl) in Zentrifugengläsern mit je 25 ml Isobutanol und aus einer schnell laufenden Pipette mit 3 ml Oxydationsgemisch (1 ml 0,2%ige Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung + 25%ige Natronlauge zu 20 ml versetzt) 2 min im halbverdunkelten Raum geschüttelt und zentrifugiert. Man saugt die wäßrige Phase ab, fügt zum Isobutanolauszug 2 Spatelspitzen Natriumsulfat und zentrifugiert erneut. Die Fluorescenz der organischen Phase wird mit dem Lumetron unter Verwendung des Primärfilters UG 11 und des Sekundärfilters BG 12 der VEB Schott, Jena, und des „Sekundärfilters zur Vitamin B_1-Bestimmung mit dem Lumetron" gemessen. Diese Anordnung soll dazu dienen, die etwa noch vorhandenen meist langwelligen Nebenfluorescenzen auszuschalten. Zur Ermittlung der beiden Blindwerte wird genauso gearbeitet, nur daß an Stelle des Oxydationsgemisches 25%ige Natronlauge verwendet wird. — Bei einer 2. Variante mit *titrimetrischer Fluorescenzmessung* wird die 6—16 μg Thiamin enthaltende Probe in gleicher Weise sauer und enzymatisch aufgeschlossen. Zur Reinigung der Extrakte wird aber in einem Zentrifugenglas mit der 3—4fachen Menge an Methanol versetzt, zentrifugiert, nachgewaschen und dann bei 60—80° C im Vakuum auf 10—15 ml eingeengt. Man bringt in einen 25 ml-Meßkolben, wäscht mit 0,1 n Salzsäure nach und füllt zur Marke auf. Ein aliquoter Teil (20 ml) der Extrakte wird mehrfach mit wassergesätt. Isobutanol behandelt. Die so gereinigte wäßrige Phase wird in gleicher Weise, wie oben beschrieben, zur Thiochrombildung behandelt. Man führt allerdings nur je 2 Ansätze (Testwert und Blindwert) durch. Von der das Thiochrom enthaltenden Isobutanollösung werden 10 ml in ein Reagensglas, vom Isobutanolauszug des Blindansatzes ebenfalls 10 ml in ein 2. Reagensglas gegeben. Beide Gläser werden schräg unter eine Analysenquarzlampe gehalten. Der Blindwert wird dann mit einer Thiochromlösung bekannten Gehaltes auf gleiche Fluorescenzstärke titriert. Das Verfahren ist nur auf solche Lebensmittel anwendbar, die nur unerhebliche Mengen an störenden Stoffen enthalten.

[1] Nahrung 4, 143—148 (1960). Dtsch. Akad. Wiss., Inst. f. Ernährung, Potsdam-Rehbrücke. L. ACKER

Die chemische Bestimmung von Riboflavin in Lebensmitteln nimmt B. GASSMANN[1] nach der Lumiflavinmethode vor. — *Arbeitsvorschrift.* Die zerkleinerte Probe mit etwa 15—100 μg Riboflavin wird mit 150 ml 0,1 n Salzsäure 30 min bei 121° C im Autoklaven behandelt. Nach Abkühlen auf 45° C stellt man mit 3,7 m Natriumacetatlösung (5—7 ml) auf p_H 4,5—5,4 ein. Man erwärmt dann nach Zusatz von etwa 2 g Diastase $^1/_2$ Std bei 45° C im Trockenschrank und füllt nach dem Abkühlen auf 20° C mit Wasser auf 250 ml auf. Aliquote Teile des Filtrats schüttelt man mit Chloroform im Verhältnis 1:1,5 aus und trennt durch Zentrifugieren. Von der wäßrigen Phase werden in mindestens 2 Abdampfschalen je 10 ml pipettiert. Zu jeder 2. Schale fügt man 2 ml Standardlösung (1 μg Riboflavin/ml), in die andern Schalen je 2 ml Wasser. Alle Lösungen werden tropfenweise mit 3%iger $KMnO_4$-Lösung im Überschuß versetzt, der Überschuß wird nach 1 min durch tropfenweise Zugabe von 1,7%iger Wasserstoffperoxidlösung zurückgenommen. Unter kräftigem

Umschütteln läßt man in jede Schale 2 ml 7 n Natronlauge einfließen und setzt sofort mit der Bestrahlung ein (500 Watt-Lampe in Reflektor-Anordnung im Abstand Lampenwendel-Schalenboden von 30 cm, Dauer 30—45 min bei 20° C). Dann gibt man 2 ml Eisessig und 0,3 ml 3%ige $KMnO_4$-Lösung zu. Nach 1 min Einwirkung beseitigt man den Überschuß mit 0,3 ml Wasserstoffperoxidlösung. Man überführt in Zentrifugengläser (mit Schliffstopfen) und wäscht mit 5 ml Wasser nach. Nach Zugabe von 30 ml Chloroform pro Glas schüttelt man einige Male durch und saugt nach Zentrifugieren die wäßrige Schicht ab. Die organische Schicht wird mit Na_2SO_4 wasserfrei gemacht. Ebenso verfährt man mit Reagentienblindversuchen. Die Fluorescenz der Chloroformlösungen wird photoelektrisch gemessen (Lumetron 25 ml-Küvetten); Primärfilter: BG 12 + GG 15, 2 mm, VEB Schott, Jena; Sekundärfilter BG 21 + GG 11, VEB Schott, Jena. Vergleichslösung: 1 μg Fluorescein/ml. Die Menge an Riboflavin in Mikrogramm/100 g errechnet sich zu $(T - B) \cdot 50 \cdot 100/(S - T) \cdot E$, wo T die Fluorescenz der Testlösung, B diejenige der Reagentien und S diejenige des Standards ist; E = Einwaage in Gramm.

[1] Nahrung 4, 140—142 (1960). Inst. Ernähr. Potsdam-Rehbrücke, Dtsch. Akad. Wiss. Berlin. L. Acker

Bei der chemischen Bestimmung von Vitamin C erfaßt W. Feldheim[1] Ascorbinsäure und Dehydroascorbinsäure getrennt, indem er zunächst die Ascorbinsäure mit 2,6-Dichlorphenolindophenol oxydiert und dessen Verbrauch photometrisch ermittelt. Die dadurch gebildete Dehydroascorbinsäure sowie die ursprünglich vorhandene wird dann nach Umsetzung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin bestimmt. — *Arbeitsvorschrift.* Flüssige Lebensmittel werden durch Verdünnen mit 0,9 n Oxalsäurelösung auf einen Gehalt von 25—175 μg/5 ml Vitamin C eingestellt. Feste Stoffe zerkleinert man im Mörser mit Sand oder im Homogenisator unter Zusatz von 0,9 n Oxalsäurelösung, extrahiert mehrmals mit der gleichen Lösung und füllt auch damit zu 250 ml auf. Von der durch Zentrifugieren geklärten Lösung werden je 5 ml in 2 verschließbare Zentrifugengläser (30 ml) zu 12 ml 0,9 n Oxalsäurelösung gegeben. Nach Zugabe von je 3 ml 2,6-Dichlorphenolindophenollösung (200 mg/l) überschichtet man mit 10 ml Amylacetat und beginnt mit der Extraktion des unverbrauchten Farbstoffs in Probe 1 nach 15 sec, in Probe 2 nach 30 sec. In einer Probe 3 werden zur Konzentrationsbestimmung der Farbstofflösung 17 ml 0,9 n Oxalsäurelösung und 3 ml der Farbstofflösung ebenfalls mit 10 ml Amylacetat behandelt. Probe 4 aus 15 ml 0,9 n Oxalsäurelösung, 5 ml Analysenlösung und 10 ml Amylacetat liefert den Blindwert für die photometrische Messung. Nach Zentrifugieren wird die organische Phase der Proben 1—3 im Pulfrich-Photometer mit Filter S 53 in 1 cm-Küvetten gegen die organische Phase der Probe 4 gemessen. — Zur Bestimmung der Dehydroascorbinsäure wird die wäßrige Phase der Probe 1 herangezogen. Davon werden 4 ml in einem Reagensglas mit 1 Tr. einer 10%igen Lösung von Thioharnstoff in wäßrigem Äthanol (1:1) und 1 ml 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung (2 g in 100 ml 9 n Schwefelsäure) versetzt. Zur Bildung des Osazons läßt man 75 min bei 50° C stehen, kühlt dann ab und versetzt unter Kühlung im Eisbad tropfenweise mit 5 ml 7 n Schwefelsäure. Nach 30 min mißt man die Extinktion im Pulfrich-Photometer mit Filter S 53 in 3 cm-Küvetten. Als Blindwert dient ein unmittelbar vor der Messung bereitetes Gemisch aus 4 ml der wäßrigen Phase von Probe 1 und der Dinitrophenylhydrazinlösung. Zur Berechnung der Ascorbinsäure wird davon ausgegangen, daß die Ascorbinsäure nach 15 sec oxydiert ist und daß die störenden Substanzen in der Zeit 0—15 sec und 15—30 sec die gleiche Menge 2,6-Dichlorphenolindophenol verbrauchen. Die der Ascorbinsäure zukommende Extinktion errechnet sich dann zu $D = A - C - 2(B - C)$, wo A die Extinktion der organischen Phase von Probe 3 (Gesamtkonzentration der Farbstofflösung), B und C die Extinktionen der Amylacetatextrakte nach 15 bzw.

30 sec sind. Durch Multiplikation mit dem Faktor 178 erhält man die Menge an Ascorbinsäure in Mikrogramm/5 ml. Nach Abzug dieser Menge vom Gesamtvitamin C-Gehalt erhält man die Dehydroascorbinsäure. Den Gesamtvitamin C-Gehalt in Mikrogramm/5 ml errechnet man aus der Extinktion des Osazons durch Multiplikation mit 154. Es wird empfohlen, die angegebenen Faktoren an Hand von Eichkurven nachzuprüfen.

[1] Nahrung 4, 153—155 (1960). Dtsch. Akad. Wiss., Inst. f. Ernährung, Potsdam-Rehbrücke. L. Acker

Zur biologischen Bestimmung von Vitamin D stützt sich H. Ackermann[1] auf den prophylaktischen Röntgentest. Die möglichst aus eigener Zucht stammenden Albinoratten werden mit einem Anfangsgewicht von 50—60 g 2 Tage vor Beginn der Untersuchungen an die rachitogene Kost gewöhnt. Es läuft jeweils ein Standard sowie eine Kontrolle mit der rachitogenen Kost allein mit. Sowohl Standard als auch Testsubstanz werden in 4 Dosen jeden 2. Tag verabreicht mit einer Unterteilung in 0,4, 0,8, 1,6 und 3,2 IE Vitamin D. Pro Dosis werden 12 Tiere eingesetzt; davon werden am Versuchsende (am 7. Tag) die beiden am stärksten vom Gewichtsdurchschnitt abweichenden Tiere aussortiert. Die rachitogene Kost, bestehend aus 32 Teilen Maisschrot, 33 Teilen Weizenschrot, 10 Teilen extrahiertem Kleber, 20 Teilen sterilisiertem Milchzentrifugenschlamm (mit etwa 50% Wassergehalt), 4 Teilen Calciumcarbonat und 1 Teil Natriumchlorid, wird in Form von Kugeln gegeben. Ölige Vitamin D-Präparate werden mit Rinderklauenöl verdünnt. Feste Vitamin D-haltige Substanzen werden in Form von Pillen zwangsgefüttert nach vorherigem Eintauchen in Kunsthonig oder Zuckersirup oder man isoliert das Vitamin D mit dem Unverseifbaren und verfüttert es in öliger Lösung. Am 7. Tag werden die Tiere getötet. Die Kniegelenke der hinteren Extremitäten werden geröntgt; je nach Beschaffenheit und Breite des Epiphysenspaltes werden 5 Rachitisgrade unterschieden, wobei visuell ausgewertet wird. Die Dosiswirkungskurve stellt bei logarithmischem Auftragen der Dosis eine Gerade dar, die dann die Berechnung der unbekannten Vitamin D-Menge erlaubt.

[1] Nahrung 4, 164—169 (1960). Inst. Ernähr. Potsdam-Rehbrücke, Dtsch. Akad. Wiss. Berlin. L. Acker

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Literatur. *Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium*, herausgegeben vom Chemikerausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, Band 1: Die Untersuchung der nichtmetallischen Stoffe. 2., neubearbeitete und verbesserte Auflage, Format 176×250 mm, 322 Seiten mit 66 Bildern. Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf 1960. Preis (Ganzleinen) DM 43,—.

Ein Ergebnis der Gemeinschaftsarbeit des Chemikerausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute wird mit dem vorliegenden Band der Fachwelt zugänglich gemacht. Man durfte gespannt sein, wie die Erneuerung eines so bekannten Standardwerkes, wie es das Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium[1] darstellt, gelöst wurde. Es kann schon rein äußerlich festgestellt werden, daß die bewährte und vertraute Form weitestgehend erhalten geblieben ist. Bei der Durchsicht des Werkes erkennt man mit Freude, daß bewährte Verfahren beibehalten und auf den neuesten Stand gebracht worden sind. Darüber hinaus wurden aber — wo es die Arbeitsgeschwindigkeit und die Sicherheit der Ergebnisse ratsam erscheinen ließ — modernste Analysenverfahren aufgenommen. Das Buch stellt offenbar eine glückliche Verbindung zwischen den konservativen und den modernen

Analysenverfahren her. Einige Verbesserungen gegenüber der ersten Auflage fallen dem Benutzer sofort ins Auge, so der einheitliche Aufbau der einzelnen Kapitel, die bei einer ganzen Reihe von Bestimmungen angegebenen Fehlergrenzen der Methode und die auffallenden Hinweiszeichen, die das Nachschlagen erleichtern.

In dem Abschnitt über die Untersuchung der Erze werden für die Bestimmung der wichtigeren Bestandteile häufig mehrere Methoden beschrieben. Daneben wird auch eine sehr nützliche Zusammenstellung der Methoden zur Gesamtanalyse der Erze gegeben, wobei besonders die photometrische Vollanalyse erwähnenswert erscheint. An diesen etwa $^1/_3$ des Umfanges einnehmenden Abschnitt schließen sich die Kapitel über die Untersuchung der Rohphosphate, die Untersuchung der Zuschlagstoffe einschließlich Untersuchung des Flußspates, die Untersuchung von Gichtstaub und Hochofenkaliumcyanid, die Untersuchung der Schlacken, der Zemente und der feuerfesten Werkstoffe an. In weiteren Kapiteln werden im letzten Drittel des Buches die Methoden zur Untersuchung von festen Brennstoffen, Gasen, von Teer, Pech, Benzol und Kokereinebenerzeugnissen, von Heizölen, Schmiermitteln, Isolierölen sowie die Untersuchungsverfahren des Wassers besprochen. Dieser letzte Abschnitt über die Untersuchung des Wassers erscheint im Hinblick auf die gerade neu erschienenen „Deutschen Einheitsverfahren zur Wasseruntersuchung" vielleicht entbehrenswert.

Der Analytiker wird den Autoren der wohlgelungenen Gemeinschaftsarbeit Dank wissen für die außerordentliche Sorgfalt, mit der sie sich ihrem schwierigen Werk hingegeben haben. Besaß bereits die 1. Auflage des Bandes 1 des Handbuches für das Eisenhüttenlaboratorium einen festen Platz in der überwiegenden Zahl der anorganisch-analytischen Laboratorien, so dürfte die vorliegende 2. Auflage für den genannten Arbeitskreis schlechterdings unentbehrlich sein.

[1] Besprechung der ersten Auflage, vgl. diese Z. **116**, 282 (1939). W. Schneider

Sierp, F., *Amerikanische Rückschau auf die Abwasserliteratur des Jahres 1956.* (Nr. 6 der Schriftenreihe GWF Wasser-Abwasser.) 132 Seiten. Verlag R. Oldenbourg, München 1958. Preis brosch. DM 21,—.

Die Literaturübersicht für das Jahr 1956, die von dem Forschungsausschuß der Federation of Sewage and Industrial Wastes Associations zusammengestellt worden ist, ist wiederum von F. Sierp den deutschen Lesern zugänglich gemacht worden. Die Übersicht, die für das Jahr 1955 als Fortsetzungsarbeit in „Das Gas- und Wasserfach"[1] veröffentlicht worden ist, ist nun als eigenes Heftchen herausgegeben worden. Damit ist diese wertvolle Wissensquelle für alle auf dem Wassergebiet Tätigen wesentlich handlicher und bequemer benutzbar geworden. Von 944 Arbeiten, die in der amerikanischen Übersicht angeführt sind, sind hier 770 verwertet. Zusätzlich sind — wie schon im Vorjahresbericht — hinter jedem Abschnitt für besonders interessierte Fachleute etwa 254 Aufsätze genannt. Die Kapiteleinteilung ist dieselbe wie früher: I. Untersuchungsmethoden; II. Städtische Abwässer; III. Industrielle Abwässer; IV. Radioaktivität; V. Wasserverunreinigung.

[1] Gas- u. Wasserfach **97**, 1040 (1956). Margot Zimmermann

Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker. Vom Wasser. Ein Jahrbuch für Wasserchemie und Wasserreinigungstechnik. Band XXV 1958, 396 Seiten mit 94 Abbildungen und 36 Tabellen. 1959. Preis Halbl. DM 35,—. *Band XXVI 1959.* 426 Seiten mit 132 Abbildungen und 60 Tabellen. 1960. Preis Halbl. DM 36,—. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr.

Das Jahrbuch „Vom Wasser" kann mit dem vorliegenden Band das 25jährige Jubiläum feiern und blickt auf ein 32jähriges Erscheinen zurück. In all den Jahren hat es mit seinen wertvollen Beiträgen über Wasserfragen sich steigender Beliebtheit erfreuen können.

Der 25. Band enthält wiederum im wesentlichen die auf der Jahrestagung gehaltenen Vorträge. Für den analytischen Chemiker hervorzuheben sind die Ausführungen von K. Haberer, *Radioaktive Stoffe im Wasser und ihre Messung*; G. Stracke, *Kontinuierliche Messung des im Wasser gelösten Sauerstoffs*; D. Thon, *Ausnutzung der Katalasewirkung für eine rasche Abwassercharakterisierung*. Daneben gibt es einen interessanten Beitrag über *Radioaktive Stoffe im Wasser und Abwasser*, wo besonders das Problem der Beseitigung radioaktiver Abfälle erörtert wird (B. Dieterich).

Der Band enthält außerdem die *Amerikanische Rückschau auf die Abwasserliteratur des Jahres 1957* von F. Sierp, die für das Jahr 1956 als Heft 6 der Schriftenreihe GWF Wasser-Abwasser[1] erschienen ist. Die Rückschau erscheint hier zum erstenmal im Rahmen des Jahrbuches „Vom Wasser". [Die Stellen, an denen die früheren Rückschauen veröffentlicht worden sind (von 1950 an) sind in diesem Beitrag zusammengestellt.] Die Rückschau hat dieselbe Gliederung wie die früheren. Sie verarbeitet in diesem Jahr von den in der amerikanischen Übersicht veröffentlichten 635 Arbeiten 586 und gibt zusätzlich 320 interessierende Titel an.

Im 26. Band sind folgende Artikel von analytisch-chemischen Standpunkt interessant: K. Richter, *Chemische Gütezahl für Vorfluter*; D. Thon und A. Beling, *Zur Methodik bakteriologischer Flußwasseruntersuchungen*; H.-E. Klotter und R. Neussel, *Orthophosphate und Polyphosphate im Abwasser und Oberflächenwasser*; J. Holluta und K. Hochmüller, *Untersuchungen über die Bestimmung der Oxydierbarkeit von Wasser und Abwasser*; G. Axt, *Zur kontinuierlichen Messung des Sauerstoffes und anderer im Wasser gelöster Gase nach dem Phasenaustauschverfahren*; P. Weisgerber, *Über eine einfache Bestimmung des Salzgehaltes in Wässern verschiedener Herkunft*. — Außerdem ist wiederum die *Amerikanische Rückschau auf die Abwasserliteratur des Jahres 1958* von F. Sierp enthalten. Diesmal sind von 734 referierten Aufsätzen 721 aufgenommen und 327 neue Titel zusätzlich angegeben worden.

[1] Besprechung vgl. vorstehendes Referat. Margot Zimmermann

Rationalisierungs-Kuratorium der Deutschen Wirtschaft, Chemische Technik in USA. (RKW-Auslandsdienst Heft 23.) 156 Seiten mit 54 Abbildungen und 13 Tabellen. Carl Hanser-Verlag, München 1954. Preis kart. DM 10,40.

Zur Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit der deutschen und europäischen Industrie auf dem europäischen Markt hat es sich immer wieder als notwendig erwiesen, einen Blick über den Atlantik zu werfen und sich in Amerika über die dortigen Verhältnisse in Industrie und Technik zu informieren. Das Rationalisierungskuratorium der Deutschen Wirtschaft (RKW) gibt deshalb in der Schriftenreihe RKW-Auslandsdienst in Einzelheften Darstellungen aus den verschiedensten Gebieten der amerikanischen Wirtschaft.

Das Heft „Chemische Technik" bringt den Bericht einer europäischen Studiengruppe und enthält Ausführungen über den Beruf des Chemie-Ingenieurs, über Arbeitsverfahren der chemischen Industrie, gebräuchliche Meßgeräte, Werkstoffe, Transport und Lagerung.

Rationalisierungskuratorium der Deutschen Wirtschaft, Isotopentechnik in USA. (RKW-Auslandsdienst Heft 84.) 131 Seiten mit 73 Bildern. Carl Hanser-Verlag, München 1959. Preis kart. DM 17,—.

Ein weiteres Heft dieser Reihe befaßt sich mit der „Isotopentechnik in Amerika". Es ist der Bericht über eine Studienreise deutscher Fachleute in die USA. Zunächst werden allgemeine Probleme bei der Verwendung von Isotopen wie Herstellung, Laboreinrichtung, Transport, Abfallbeseitigung und vor allem die Sicherheitsmaßnahmen behandelt. Im speziellen Teil folgen Anwendungen in Forschung

und Industrie. Weitere Kapitel geben Einzelheiten über Strahlungsmeßgeräte, Reaktoren und wirtschaftliche Auswirkungen der Kerntechnik.

Die Ausführungen geben allen auf diesem Gebiet Tätigen eine Fülle von Anregungen. Das hier gesammelte Material ist direkt in der Praxis verwertbar.

MARGOT ZIMMERMANN

Ministry of Agriculture, Fisheries and Food. Specifications and Methods of Analysis for Certain Pesticides (Technical Bulletin No. 1). 3. Auflage. X, 126 Seiten. Her Majesty's Stationery Office, London 1958. Preis 7s.

Die überaus nützliche Zusammenstellung von Bestimmungsverfahren für Pesticide ist in ihrer 3. Auflage weiter vermehrt worden. Alle behandelten Verbindungen sind in einem Register am Schlusse des Buches zu finden. In einem einleitenden Kapitel „Specifications for Pesticides" werden die Stoffe, die untersucht werden sollen, kurz beschrieben. Den größten Raum des Buches nehmen dann die Analysenmethoden ein, mit Abschnitten über Probenahme, Prinzip der Bestimmung, Reagentien, Apparatur und Arbeitsvorschrift. Die verwendeten Reagentien sind noch einmal in einem eigenen Kapitel alphabetisch geordnet zusammengefaßt, wo ihre Darstellung und Einstellung beschrieben wird. Alle angegebenen Arbeitsvorschriften sind in Gemeinschaftsuntersuchungen der Association of Manufacturers of Agricultural Chemicals und dem oben genannten Ministerium geprüft worden. Für diese 3. Auflage sind sie zum Teil wieder überarbeitet worden. Das Buch kann also zur Benutzung in allen Laboratorien bestens empfohlen werden.

MARGOT ZIMMERMANN

WATERMAN, H. I., *Correlation Between Physical Constants and Chemical Structure.* Graphical Statistical Methods of Identification of Mineral and Fatty Oils, Glass, Silicones and Catalysts. 120 Seiten mit 100 Abbildungen und 17 Tabellen. Elsevier Publ. Co. Amsterdam 1958.

Auf allen Gebieten der chemischen Analyse sind heute schon mehr und mehr die klassischen chemischen Methoden von den Methoden verdrängt worden, die auf physikalischen Eigenschaften und physikalischen Größen aufgebaut sind. Besonderen Wert jedoch haben diese physikalischen Methoden bei der chemischen Strukturanalyse überhaupt und speziell für die Strukturanalyse von *Mineralölen und Kohlenwasserstoffgemischen.* Die allseits bekannten Methoden zur Bestimmung von C_A, C_N, C_R, R_T, R_A und R_N, die sich der Größen n, d, M, v und σ u. a. bedienen werden hier von Grund auf folgerichtig entwickelt. Die praktische Ausführung dieser Methoden kommt dabei nicht zu kurz. Mit zahlreichen Beispielen mit Diagrammen und Tabellen werden die Anwendungen abgehandelt. Im restlichen Drittel des Buches wird auf die Anwendung dieser graphisch-statistischen Methoden zur Bestimmung der Zusammensetzung von *Gläsern* und *Siliconen, fetten Ölen* und *Kohle* eingegangen. Ein abschließendes Kapitel ist dem Studium katalytischer Prozesse mit Hilfe dieser Methoden gewidmet. Durch die Darstellungsweise der hier angeschnittenen Probleme wird das Allgemeingültige in allen behandelten Methoden gut herausgearbeitet. Das Buch wird deshalb auch dem Leser, der andere als die hier geschilderten Stoffgruppen zu untersuchen hat, eine gute Hilfestellung geben können. — Diese Abhandlung ist gleichzeitig als Heft 5 in der Zeitschrift Anal. chim. Acta (Amsterdam)[1] veröffentlicht worden.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 395 (1958); vgl. diese Z. **166**, 442 (1959).

MARGOT ZIMMERMANN

Atmosphärische Luft. *Bei einem einfachen Verfahren zur Halbmikrogasanalyse* schließt E. T. RADLEY[1] das zu untersuchende Gas in einem Glasrohr zwischen 2 Quecksilbertropfen ein und mißt deren Abstand vor und nach der Absorption. Gemessen wurde vor allem der Sauerstoffgehalt der Luft; es können aber auch

andere Gasgemische analysiert werden. — *Sauerstoffbestimmung in der Luft.* In einem Glasrohr von 2 mm ⌀ und etwa 1 m Länge schließt man zwischen 2 Quecksilbertropfen eine Luftschicht von 40 cm ein, neigt das Rohr so, daß sich die Probe möglichst weit rechts befindet und mißt den Abstand zwischen den beiden Tropfen genau. In das linke Ende bringt man mit einer Injektionsspritze einige Tropfen Pyrogallollösung und läßt dann die Hg-Tropfen nach links rollen, so daß die eingeschlossene Luft mit dem Pyrogallolfilm in Berührung kommt. Nach einigen Minuten, wenn die Absorption beendet ist, neigt man das Rohr wieder nach rechts und mißt erneut den Abstand der beiden Tropfen. Aus der Differenz zur 1. Messung ergibt sich der Sauerstoffgehalt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß durch die alkalische Absorptionslösung auch CO_2 erfaßt wird.

[1] J. chem. Educat. **37**, 360 (1960). Univ. Columbia, Miss. (USA). G. Denk

Zur Bestimmung von Toluol- und Styroldämpfen in Luft haben A. J. Blake und B. A. Rose[1] die Methode zur Benzoldampfbestimmung in Luft[2] wenig modifiziert und verwenden den gleichen Apparat[2]. Zur *Toluoldampfbestimmung* füllt man 0,5 ml 40%ige Formaldehydlösung in den Blasenzähler[2] und verdünnt auf 10 ml mit einer Schwefelsäure-Phosphorsäuremischung (siehe unten). Man zieht nun jeweils 120 ml Luft in 2 min durch den Zähler, bis die Färbung mit der einer Standardlösung I (siehe unten) übereinstimmt. Bei einer Toluolkonzentration von 100 ppm werden 10 Füllungen, bei 250 ppm nur 4 Füllungen benötigt. — *Zur Styrolbestimmung* füllt man 10 ml 89,5%ige Schwefelsäure (D 1,8172 bei 15° C) in den Blasenzähler, arbeitet wie oben und verwendet Standardlösung II (siehe unten). — *Säuremischung.* Man vereinigt unter Eiskühlung 100 ml Phosphorsäure (D 1,75) mit 100 ml Schwefelsäure (D 1,84). — *Standardlösung I.* Man mischt 64,3 ml 0,1 m Kobaltsulfat-, 1,7 ml 0,0167 m Kaliumdichromat- und 34,0 ml 0,125 m Ammoniumnickelsulfatlösung. — *Standardlösung II.* Man verdünnt eine Mischung aus 6,9 ml 0,0167 m Kaliumdichromat- und 4,3 ml 0,1 m Kobaltsulfatlösung auf 250 ml.

[1] Analyst **85**, 442—445 (1960). Dept. Sci. Ind. Res., Lab. Gov. Chem. Strand., London W. C. 2. (England). — [2] Ministry of Lab. and Nat. Service, H. M. Factory Inspectorate: Methods for the Determination of Toxic Substances in Air, Booklet No. 4, Benzene Vapour, H. M. Stationery Office London (1958).

Klaus Brodersen

Den Nachweis von mehrkernigen Diarylketonen in der Luft beschreibt T. W. Stanley[1]. Die Ketone werden mit Methylmagnesiumbromid umgesetzt und die Färbung der metallorganischen Verbindungen mit Trifluoressigsäure colorimetrisch bestimmt. Folgende Substanzen werden erfaßt: *2,2'-Difluorenylketon* (Blaufärbung, Nachweis bei 597 nm, Nachweisgrenze 2 μg), *1-Naphthoylpyren* (blau-grün, 680 nm, 7 μg), *2-Benzoylfluoren* (rot, 520 nm, 3 μg), *6-Benzoylchrysen* (violett, 550 nm, 7 μg), *1-Benzoylpyren* (blau, 630 nm, 3 μg), *4-Benzoylbiphenyl* (rot, 510 nm, 5 μg), *2-Benzoylthiophen* (grün, 590 nm, 20 μg). — *Arbeitsweise.* 1 ml der Probelösung in Benzol versetzt man mit 0,5 ml 3 m Methylmagnesiumbromidlösung in Äther und dampft vorsichtig zur Trockne ein. Zum Rückstand gibt man 2—3 ml 10%ige Salzsäure und extrahiert diese Lösung mehrfach mit wasserfreiem Äther. Den Ätherextrakt engt man ein und gibt zu einem entsprechenden Volumen 1 ml Trifluoressigsäure. Man mißt die Extinktion bei den angegebenen Wellenlängen (siehe oben) gegen reine Trifluoressigsäure und zieht die Extinktion einer Reagentienblindprobe ab. Die Färbungen sind 4 Std stabil.

[1] Chemist-Analyst **49**, 47, 56 (1960). R. A. Taft Sanitary Engng. Center, US Dept. Health, Educat., Welfare, Cincinnati, Ohio (USA).

Ursula Baumann

Eine gaschromatographische Methode zur Trennung und Bestimmung von Argon, Sauerstoff und Stickstoff in Gasgemischen beschreiben E. W. Lard und R. C. Horn[1]. — *Ausführung.* Es wird eine modifizierte Fisher-Gulf-Apparatur (300 theoretische Böden) verwendet. Die Säule wird vorbereitet durch Füllen von Kupferrohr (1,80 m; 6 mm ⌀) mit gemahlenem 5A Linde Molekularsieb (30 bis 70 mesh). Die Aktivierung der Füllung erfolgt durch Trocknen bei 300° C über 1 Std. Unmittelbar nach dem Trocknen und Füllen wird die Säule an die Apparatur angeschlossen und Helium als Trägergas bis zum Erreichen der gewünschten Temperatur durchgeleitet. Stickstoff wird bei 25° C mit einem Heliumdurchfluß von 100 ml/min von Sauerstoff und Argon abgetrennt. Danach bringt man die Kolonne in einem Trockeneis-Aceton-Bad auf −72° C und gibt die Probe erneut ein. Unter diesen Bedingungen verbleibt Stickstoff auf der Säule, während Sauerstoff und Argon getrennt in 2 verschiedenen peaks auftreten. — Die gesamte Analysendauer wird mit 16 min angegeben. — Bei einem Gesamtbrückenstrom der Leitfähigkeitszelle von 25 mA und einer Probe von 10 ml beträgt die Empfindlichkeit 20 ppm.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 878—879 (1960). Grace Chem. Div., W. R. Grace & Co., Memphis, Tenn. (USA). Annemarie Hollstein

Die Analyse des Gases aus Chlorzellen durch Gaschromatographie beschreibt E. E. Neely[1]. Die Gasprobe wird zunächst mit konz. Schwefelsäure und Magnesiumperchlorat getrocknet und dann mit einem Heliumgasstrom durch eine erste mit 30% Fluorolube-Fett (Typ LG-160) auf Chromosorb (30—50 mesh) gefüllte Kolonne geleitet, wobei das Gasgemisch in 3 Fraktionen zerlegt wird: 1. H_2, O_2, N_2 und CO, 2. CO_2 und 3. Cl_2. Die 1. Fraktion wird an einer etwa 2,5 m langen Molekularsiebsäule (Linde, Typ 13X, 30—50 mesh) weiter analysiert. Wasserstoff wird in einer eigenen Probe mit N_2 als Trägergas durch Messung der Leitfähigkeit ermittelt. Die gesamte Analyse kann in 20 min ausgeführt werden. Die Abweichungen, verglichen mit den auf nassem Wege erhaltenen Werten, betragen 0,02% absolut.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1382—1383 (1960). Columbia-Southern Chemical Corp., Corpus Christi, Tex. (USA). G. Denk

Wasser, Abwasser. *Die Abtrennung und Bestimmung von Bestandteilen, die im Wasser, welches bei hoher Temperatur unter hohem Druck stand, ferner in Korrosionsprodukten und Ionenaustauschern nach radioaktiver Bestrahlung vorliegen können,* wird von C. J. L. Lock und L. C. Bogar[1] beschrieben. Es handelt sich dabei um die Ionen von Ru, Cc, Ba, Sr, J, Te, Zr und Mo. Feste Stoffe werden mit Alkali geschmolzen, Lösungen mit Natronlauge-Soda behandelt. Die festen Schmelzrückstände werden mit Wasser ausgelaugt, wobei sich Ru, J und Mo lösen, während die anderen unlöslich bleiben. Die beiden Fraktionen werden dann nach üblichen chemischen Verfahren weiter getrennt. Die gleiche Unterteilung in 2 Gruppen wird beim Kochen der flüssigen Analysenproben mit Natronlauge—Soda erhalten. — Radioaktive Gase, die im Wasser enthalten sind, werden nicht chemisch, sondern durch Messung der γ-Aktivitäten bestimmt.

[1] Talanta (London) **6**, 273 (1960). U. K. Atomic Energy Authority und Westinghouse Electric Corp., Bettis Atomic Power Div., Atomic Energy of Canada Ltd., Chalk River Project, Chalk River, Ontario (Kanada). G. Denk

Eine spektralphotometrische Methode zur Fluoridbestimmung in Wasser beschreiben F. I. Brownley jr. und C. W. Howle jr.[1]. Die Methode beruht auf der Entfärbung des *Thorium-Phenylfluoronkomplexes* durch Fluorionen. — *Arbeitsweise.*

Man gibt in einen 100 ml-Meßkolben 5 ml Gelatinelösung (siehe unten), 10 ml Pufferlösung (siehe unten), 25 ml Äthanol, 2 ml Reagenslösung (siehe unten), 2 ml Thoriumnitratlösung [1,19 g $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$/500 ml] sowie 50 ml der durch einen Amberlite-IR-120-Ionenaustauscher (16—50 mesh; 25 ml) gegebenen Probelösung, verdünnt mit Wasser auf 100 ml und photometriert nach 25 min bei 530 nm. — Chlorid stört bis zu 100 ppm nicht, Phosphat bis zu 1 ppm. — *Gelatinelösung.* 2,5 g Gelatine löst man in 250 ml Wasser bei 65° C und verdünnt auf 500 ml; die Lösung ist 2 Wochen stabil. — *Pufferlösung.* Man löst 94,5 g Monochloressigsäure und 108,9 g Natriumacetattrihydrat zu 1 l in Wasser. — *Reagenslösung.* Man suspendiert 125 mg 2,6,7-Trihydroxy-9-phenyl-isoxanthen-3-on (Phenylfluoron) in 200 ml 95%igem Äthanol, fügt 2 ml konz. Schwefelsäure zu und füllt mit Äthanol auf 250 ml auf.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1330—1332 (1960). Dept. Chemistry, Coll. Chemson, S. C. (USA). KLAUS BRODERSEN

Die Bestimmung von Phenol und anderen phenolischen Verbindungen mit 4-Aminoantipyrin in sulfidhaltigen Abwässern erforderte bisher die Abtrennung der Phenole durch Destillation (Methode[1] des American Petroleum Institute). Die Fällung des Sulfids mit Silber ermöglicht nach den Untersuchungen von G. E. GORDON[2] eine schnellere und genauere photometrische Bestimmung des phenolischen Materials. Überschüssiges Silber wird mit Natriumchlorid ausgefällt. — *Ausführung.* 50 ml Probelösung werden mit Methylrot versetzt und mit 8 m Salpetersäure auf eine rosa Farbe gebracht. Man setzt einige Tropfen 0,5 n Natronlauge bis zum Umschlag nach Gelb zu, fällt mit 3 ml 1 n Silbernitratlösung oder mehr bis zum Auftreten eines weißen oder grauweißen Niederschlages, gibt 1 g NaCl zu und verdünnt auf 75 ml. Ist beim Silbernitratzusatz ein schwarzer Niederschlag entstanden, prüft man mit 1 Tr. 10%iger NaCl-Lösung auf Vollständigkeit der Sulfidfällung (Entstehen einer weißen Niederschlagswolke.) Andernfalls fügt man Silbernitratlösung zu, bis die „Wolke" auftritt. Dann verfährt man wie oben weiter. Man zentrifugiert oder filtriert durch Whatman-Filter Nr. 42. Ein geeigneter aliquoter Anteil des Filtrats (1—10 ml) wird in ein 50 ml-Meßkölbchen gegeben, mit 1 ml Boraxpuffer (38,1 g $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ in 1 l Wasser), 1 ml 4%igem Ammoniak und 0,3 ml 2%iger 4-Aminoantipyrinlösung in der angegebenen Reihenfolge versetzt, nach dem Mischen 1 ml 2%ige Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung zugefügt und nach 10 min die Absorption bei 510 nm gegen Blindansatz gemessen. Da die Natur des phenolischen Materials in *Erdölraffinerieabwässern* weder bekannt noch seine Zusammensetzung konstant ist, werden Eichkurven mit reinem Phenol und andererseits mit Hilfe verschiedener Chloroformextrakte aufgestellt. Die Übereinstimmung der Werte nach der AMP- und nach der neuen Methode ist gut, das „Silber"-Verfahren ergibt etwas höhere Werte. Die Reproduzierbarkeit im ppm-Bereich ist gut, nach Anreicherung durch Chloroformextraktion sind noch < 1 ppm Phenol bestimmbar.

[1] American Petroleum Institute, Philadelphia, „Manual on Disposal of Refinery Waste", Band IV, Methode 716—57, S. 2. — [2] Analyt. Chemistry **32**, 1325 bis 1326 (1960). Lab. Div., Manufacturing Dep., Standard Oil Co., Richmond, Calif. (USA). E. BANKMANN

Zur Bestimmung des Wassergehaltes in flüssigem Brom lassen V. F. BOJCOVA, K. D. RUSINOVA und N. I. STEPANOVA[1] 450—900 g Brom mit einer Geschwindigkeit von 150—300 g/Std durch ein mit etwa 8 g Magnesiumperchlorat gefülltes

Rohr (⌀ 5—6 mm, Länge 250—300 mm) laufen, dessen unteres Ende zu einer Capillare ausgezogen ist. Aus der Gewichtszunahme des Absorptionsrohres ergibt sich der Gehalt an Wasser.

[1] Zavodskaja Laborat **26**, 550—551 (1960) [Russisch]. Staatl. Inst. f. angew. Chem. (UdSSR). H. Wunderlich

Die spektrophotometrische Bestimmung des Kobalts in Kupferlegierungen führt G. Lindley[1] nach Entfernen des Kupfers durch Elektrolyse auf Grund der empfindlichen Blaufärbung in stark salzsaurer Lösung (414 g HCl/l) durch. Die Extinktion wird bei 625 nm gemessen, da bei dieser Wellenlänge Schwankungen in der Säurekonzentration und unter Umständen nicht abgeschiedenes Kupfer den geringsten Einfluß haben. Chrom, Nickel und hohe Zinkgehalte stören, Zinn wird als Metazinnsäure gefällt. Die Brauchbarkeit des Verfahrens wurde mit synthetischen Proben im Gehaltsbereich von 0,1—1,2% Co geprüft. — *Arbeitsweise.* 0,2 g Probegut werden in möglichst wenig konz. Salpetersäure gelöst, die Lösung wird eingedampft und der Rückstand mit 50 ml Wasser aufgenommen (bei Anwesenheit von Zinn wird 30 min gekocht, filtriert und der Niederschlag mit heißer 2%iger Salpetersäure ausgewaschen). Die Lösung wird in üblicher Weise elektrolysiert, wobei das Kupfer wenigstens zu 98—99% abgeschieden werden muß. Nach der Elektrolyse dampft man die Lösung vollständig ein, befeuchtet den Rückstand mit etwas Salzsäure und wiederholt das Eindampfen. Der Rückstand wird in 20 ml Salzsäure (D 1,175) gelöst und die Extinktion der Lösung bei 625 nm gemessen, wobei Salzsäure (D 1,175) als Vergleichslösung dient. Zur Eichung benutzt man eine aus reinem Kobaltmetall hergestellte, salzsaure Lösung mit 0,2 mg Co/ml. 1 cm-Küvetten werden für Gehalte von 0,4—1,5% und 4 cm-Küvetten für solche unter 0,4% verwendet.

[1] Metallurgia (Manchester) **62**, 45—49 (1960). Works Chem. Lab., English Electric Co., Ltd., Bradford (England). A. Stetter

Untersuchung von Gold. *Eine spektralphotometrische Methode zur Bestimmung von 10^{-5}% Kupfer (0,5 µg) in Goldproben* beschreibt M. Miyamoto[1]. Man löst in Königswasser, dampft zur Trockne ein, nimmt in verd. Salzsäure auf, extrahiert die Hauptmenge des Goldes mit Essigester, reduziert den Rest des Goldes mit Hydroxylamin, puffert die nun Cu^{+}-Ionen enthaltende Lösung mit Ammoniumacetat auf p_H 4—5, setzt *Neocuproin* (2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin) zu, extrahiert mit Chloroform und photometriert bei 460 nm.

Auch 10^{-2}% Eisen in Goldproben lassen sich neben dem Kupfer spektralphotometrisch bestimmen, berichtet M. Miyamoto[2] weiter. Man arbeitet die Probe wie oben auf, setzt jedoch an Stelle von Neocuproin hier *Bathophenanthrolin* (4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin) als Reagens zu, extrahiert den roten Eisen(II)-komplex mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Isoamylalkohol und Isopropyläther und photometriert bei 530 nm.

[1] Jap. Analyst **9**, 748—753 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Nippon Mining Co., Ltd. (Japan). — [2] Jap. Analyst **9**, 753—759 (1960) [Japanisch.] (Nach engl. Zus.fass. ref.) Nippon Mining Co., Ltd. (Japan). Klaus Brodersen

Zur Analyse von Wismut, Kupfer und Blei in Elektrolytgold verwenden K. Itsuki und K. Nishino[1] die Extraktion mit Äther und anschließende polarographische Bestimmung mittels der square-wave-Methode in 1 n Salzsäure. Noch weitere Elemente (als Verunreinigung) beeinflussen die Polarogramme ihres geringen Gehaltes wegen dann nicht mehr. Gegenüber der üblichen Polarographie hat die

Methode den Vorteil, daß kleinere Proben ausreichen und daß schneller analysiert werden kann. Die Resultate nach beiden Methoden sind gleichwertig. Speziellere Angaben müssen dem japanischen Text entnommen werden.

[1] Jap. Analyst 9, 557—561 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Mitsubishi Metal a. Mining Co., Ltd., Osaka (Japan). K. Cruse

Zur Bestimmung Seltener Erden in Beryllium-, Uran-, Zirkonium- und Titanmetall, -legierungen und -oxiden und zu ihrer Abtrennung kombinieren S. Kallmann, H. K. Oberthin und J. O. Hibbits[1] die gemeinsame Fällung der Fluoride von z. B. *Europium*, *Dysprosium*, *Gadolinium* und *Samarium* mit Yttrium als Spurenfänger (und Mitfällung mit Calcium- und Magnesiumfluorid) mit einem Ionenaustauschverfahren zur Isolierung der Seltenen Erden, die spektrographisch bestimmt werden. Dowex 50 oder Amberlite IR 120 (100—150 mesh) in H-Form werden in einer gewöhnlichen Säule von etwa 40 cm Länge und 2,5 cm ∅ benutzt. Wenn Zirkonium- oder Titanlegierungen analysiert werden, wird in die Glassäule unten eine ~ 8 cm hohe Schicht von Dowex 1-x8 (200 mesh) und darüber eine 20 cm hohe Schicht des Kationenaustauschers eingefüllt. — *Auflösung der Proben. a) Berylliummetall und -oxid.* 10—50 g werden in einem Polyäthylenbecher mit 150 ml Wasser übergossen und allmählich mit konz. Flußsäure versetzt. 25 g Metall benötigen etwa 215 ml Flußsäure, 25 g Oxid etwa 80 ml. Man füge so viel Flußsäure zu, bis die Acidität 2,5 m ist. — *b) Titanmetall, -legierungen und -oxid.* Man löse 10—50 g der Probe und 1 g Zirkonium in derselben Weise wie unter a) in einer gemessenen Menge Flußsäure. Nach der Auflösung wird tropfenweise Salpetersäure zugefügt, bis die purpurne Farbe des Titan(III) verschwunden ist. Die Acidität wird auf 2,5 m an Flußsäure gebracht. Titanoxid wird in konz. Flußsäure gelöst, dann fügt man eine Lösung von 1 g Zirkonium in Flußsäure zu und dampft bis fast zur Trockne ein. Mit 2,5 m Flußsäure verdünnt man auf 250 ml. — *c) Zirkoniummetall, -legierungen und -oxid.* Man geht analog vor, wie zuvor beschrieben, und löst etwaige unlösliche Anteile durch Zusatz von Salpetersäure. Die Acidität muß 2,5 m an Flußsäure sein. — *d) Uranmetall und -oxid.* Man löst 10—50 g Metall oder Oxid in einer Platinschale in Salpetersäure, dampft ein und erhitzt allmählich auf 350° C. Das gebildete UO_3 wird in 250 ml 2,5 m Flußsäure gelöst, ebenso wie ursprünglich vorliegendes UO_3. — *Fällung der Fluoride.* Zu der flußsauren Lösung fügt man eine Lösung von Yttriumchlorid (entsprechend 15 mg Yttriumoxid), falls die Probe nicht mehr als 10 mg Oxide der Seltenen Erden enthält. Nun fällt man mit einer Calcium-Magnesiumchloridlösung, bereitet durch Lösen von 0,25 g CaO und 0,25 g MgO in 10 ml 6 n Salzsäure, Eindampfen und Auflösen in 20 ml Wasser. Nach 1 Std Stehen auf dem Wasserbad, Umrühren mit einem Kunststoffstab und Stehenlassen über Nacht bei Raumtemperatur filtriert man durch ein Papierfilter unter Zusatz von Filterschleim und wäscht mit 2,5 m Flußsäure aus. Im Filtrat wird die Fällung auf die gleiche Weise wiederholt, wenn mehr als 10 mg Seltene Erden vorhanden sind. — *Ionenaustausch.* Nach dem Glühen des Fluoridniederschlages in einem Platintiegel bei 550° C raucht man den Rückstand mit Flußsäure und Schwefelsäure 2mal ab. Der Rückstand wird in 100 ml n Salzsäure gelöst, und diese Lösung wird auf die passende Säule gebracht, die mit 600—800 ml n Salzsäure gewaschen wird. Man prüft mit Ammoniumoxalat auf die vollständige Entfernung des Calciums. Dann werden Yttrium und die Seltenen Erden durch 250 ml 12 n Salzsäure eluiert. Aus der Lösung des Eindampfrückstandes dieses Eluates werden die Oxalate gefällt, die man nach dem Glühen wägt. Die Bestimmung kann im Kohlebogen erfolgen. Das Verfahren erlaubt die Ermittlung der Seltenen Erden von 0,1 ppm aufwärts mit gutem Erfolge. — In *Berylliumoxid* können die Seltenen Erden auch ohne Zusatz von Yttrium bestimmt werden. Bei sonst

analoger Arbeitsweise werden die Seltenen Erden durch 9 n Salzsäure vom Austauscher eluiert und nach Zusatz von etwas Beryllium als Fänger durch Ammoniak gefällt.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1278—1281 (1960). Ledoux & Co., Teaneck, N. J. (USA). R. KLEMENT

Eine komplexometrische Methode zur Bestimmung von Thorium und Zirkonium in Magnesiumlegierungen beschreibt R. S. VOLODARSKAJA[1]. Auch größere Mengen von Mg, Zn, Al, Mn, Cd, Ce^{3+}, Nd, Pr und La stören die Analyse nicht, ebensowenig stören kleine Gehalte an Cu ($\geq 0{,}02\%$), Ni ($\geq 0{,}5\%$) und Pb ($\geq 0{,}1\%$). Ce^{4+} muß vor der Titration mit Ascorbinsäure reduziert, das Zirkonium durch Fällung mit dem fünffachen Überschuß an Phenylarsonsäure entfernt werden, bevor man mit ÄDTA-Lösung titriert. — *Ausführung. Zur Thoriumbestimmung in Abwesenheit von Zirkonium* wird 1 g Probe in 30 ml Salzsäure (1:1) unter Erwärmen gelöst. Nach dem Verdünnen mit 60—70 ml Wasser neutralisiert man mit Ammoniak gegen Kongopapier, gibt 1 ml 0,1%ige Arsenazolösung zu und titriert mit 0,025 n ÄDTA-Lösung. — *Ist Zirkonium anwesend*, versetzt man die salzsaure Lösung mit 2—3 ml 1%iger Phenylarsonsäurelösung, kocht 4—5 min, verdünnt nach dem Abkühlen auf 200 ml, filtriert und bestimmt in 100 ml des Filtrates Th wie angegeben. — Zur *Bestimmung von Zirkonium* löst man 1 g Probe in 40—50 ml Salzsäure (1:1), verdünnt mit 20—25 ml siedendem Wasser und versetzt mit einem Überschuß an 0,025 n ÄDTA-Lösung. Man erhitzt 2—3 min zum Sieden, läßt auf 40—50° C abkühlen, neutralisiert mit Ammoniak gegen Kongorot, gibt 2 ml 10%ige Lösung von Sulfosalicylsäure zu und titriert mit 0,025 n $FeCl_3$-Lösung bis zur Rosafärbung den ÄDTA-Überschuß. Mg, Ag, Cd, Zn, Al, Mn, Nd, La und Pr stören nicht, jedoch ist die Titration in Gegenwart von Thorium nicht durchführbar. In diesem Falle muß das Zirkonium, wie oben beschrieben, abgetrennt werden.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 925—927 (1960) [Russisch]. O. GAUTSCH

Zur spektralanalytischen Bestimmung kleiner Cadmiumgehalte in metallischem Zink empfiehlt B. CZERNY-HOŁYŃSKA[1] die Verwendung der zuerst von L. D. FREDERICKSON jr., und J. R. CHURCHILL[2] vorgeschlagenen geschmolzenen Zinkelektrode. Dadurch wird der Einfluß von Inhomogenitäten der Probe ausgeschaltet, gleichzeitig wird die Grenze der Bestimmbarkeit von 0,05% Cd bei Anwendung der festen Zinkelektrode auf 0,004% Cd bei der geschmolzenen Elektrode erweitert. — Zur Anregung dient der elektrische Funke (Generator von 13 kV Spannung, Selbstinduktion 0,5 mH, Kapazität des Kondensators 0,01 μF) bei einem Elektrodenabstand von 2 mm. Obere Elektrode ist ein stumpf zugeschnittener Stab aus spektralreinem Graphit, die untere geschmolzene Elektrode befindet sich in einem Korundtiegel mit Stromzuführung im Boden. Der Tiegel wird durch einen elektrischen Ofen mit automatischer Temperaturregulierung auf einer Innentemperatur von etwa 450° C gehalten, also nur wenig über dem Schmelzpunkt des reinen Zinks. Die beim Schmelzen der Probe an ihrer Oberfläche gebildete dünne Oxidschicht wird unmittelbar vor dem Funken mittels eines Graphitstabs entfernt. Die Vorfunkzeit beträgt 30 sec, die Expositionsdauer 75 sec, die Spaltbreite 0,025 mm. Gemessen werden die Linien Cd I 2288,0 Å, Zn I 2712,5 Å. Zur Aufstellung der Eichkurve dienen Standardlegierungen, die man durch Verschmelzen von reinstem Zinkmetall (99,9989% Zn) mit 0,86—0,0039% Cadmiummetall bei 600° C im Muffelofen und darauffolgende rasche Abkühlung der Schmelze bereitet. Die Eichkurve ist im Koordinatensystem $\Delta \log J$ — log Prozent K (J = Intensität der Schwärzung; K = Cd-Konzentration) eine Gerade.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 383—388 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Berg- und Hüttenmänn. Akad. Kraków (Polen). — [2] Analyt. Chemistry **26**, 79 (1954); vgl. diese Z. **145**, 435 (1955). M. HŘIVNÁČ

Für die Simultanbestimmung von Kupfer und Eisen in hochreinem Aluminium mit dem Kathodenstrahlpolarographen K 1000 hat J. Hetman[1] eine Schnellmethode ausgearbeitet. — *Vorschrift.* 0,1 g Aluminium werden in 1,5 ml 20%iger Natronlauge unter vorsichtigem Erwärmen gelöst, mit 0,5 ml 1 m Sucroselösung versetzt und auf 5 ml aufgefüllt. Die Lösung kann nach Behandeln mit Stickstoff (3 min) direkt polarographiert werden. Verwendet wird hierzu der Kathodenstrahlpolarograph K 1000. Auf Kupfer wird bei −0,1 V beginnend, auf Eisen von −0,6 V an polarographiert. Die Spitzenhöhen werden mit Eichpolarogrammen oder mit Eichzusätzen verglichen. In 15—20 min sind auf diese Weise Gehalte von $<0{,}005\%$ Cu auf $\pm 0{,}0001\%$ genau, Eisengehalte von $<0{,}0001\%$ auf $\pm 0{,}00001\%$ und solche zwischen 0,0001 und 0,005% auf $\pm 0{,}0001\%$ genau analysierbar. — Ein Bleigehalt beeinflußt die Spitzenhöhen nicht, da die Bleispitze der des Eisens vorangeht. Mangan in den Eisengehalt überragenden Mengen kann durch Zugabe von 2% einer gesätt. ÄDTA-Lösung maskiert werden. Höhere ÄDTA-Zusätze verändern die Spitzenhöhen von Cu und Fe.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 394—398 (1960). Southern Instruments Ltd., Camberley (England). K. Cruse

Die colorimetrische Bestimmung von Eisen in Yttrium oder Yttriumoxid führen J. O. Hibbits, W. F. Davis und M. R. Menke[1] nach Extraktion mit Tri-n-octylphosphinoxid (TOPO) mit 1,10-Phenanthrolin durch. Die Lösung der Probe in 6 n Salzsäure wird, nachdem Eisen mit Bromwasser oxydiert ist, mit einer 0,01 m Lösung von TOPO in Cyclohexan ausgeschüttelt. Aus dem organischen Auszug wird das Eisen durch Schütteln mit 3 m Schwefelsäure wieder zurückextrahiert. Liegen große Mengen Indium, Hafnium oder Zirkonium vor, so wird die schwefelsaure Lösung mehrmals mit einer 0,1 m Lösung von TOPO in Chloroform gewaschen. Zur schwefelsauren Lösung wird das gleiche Volumen Salzsäure gegeben und das Eisen wieder mit TOPO ausgeschüttelt. Nach Zugabe von 1,10-Phenanthrolin wird die Extinktion der organischen Schicht bei 510 nm gemessen. Die Genauigkeit beträgt $\pm$ 3%. Bis zu 0,1 mg Te oder U, 1 mg Sb, Mo, W oder Ga und 5 mg Si oder Zr stören die Bestimmung von 100 μg Fe nicht. Von den meisten anderen Elementen können bis zu 10 mg anwesend sein.

[1] Talanta (London) **6**, 28—29 (1960). General Electric Co., Aircraft Nuclear Propulsion Dep., Cincinnati, Ohio (USA). G. Denk

Zur Borbestimmung in Uranproben im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 1 ppm beschreiben H. Onishi, N. Ishiwatari und H. Nagai[1] eine Methode, bei der die Probe in Schwefelsäure-Wasserstoffperoxid gelöst und das Bor nach Abdestillation als Methylester der Borsäure *photometrisch nach der Curcumin-Methode* bestimmt wird. Die Verff. weisen darauf hin, daß ihre neue Methode gegenüber älteren, bei denen aus phosphor- oder salzsauren Lösungen destilliert wird, Vorteile hat. — *Arbeitsweise.* Von *Uranmetall* verwendet man eine 1 g-Probe, die man im Platintiegel bei niederer Temperatur erhitzt und dann für 1 Std auf 800° C bringt. Das gebildete Oxid gibt man in einen Destillationskolben. Liegt *Uranoxid* (U_3O_8) vor, so gibt man eine Probe von 1 g sogleich in den Destillationskolben. Man versetzt mit 5 ml Schwefelsäure (1:3) und 1 ml 30%igem Wasserstoffperoxid und erhitzt langsam bis alles gelöst ist. Unter den Kühler stellt man eine 100 ml-Platinschale, die 10 ml Wasser enthält. Man erhitzt dann (mit einer Infrarotlampe) weiter bis zum Rauchen, kühlt ab, taucht den Kolben in ein mit Wasser gefülltes 1 l-Becherglas (das als Wasserbad dient), gibt 5 ml 0.1 n $Ca(OH)_2$-Suspension in die Platinschale und hebt diese so weit an, daß die Spitze des Kühlers in die Lösung eintaucht. Dann bringt man 30 ml Methanol in den Kolben, erwärmt das Wasserbad langsam auf 95° C und

destilliert, bis keine Flüssigkeit mehr übergeht (~ 15 min). Nach Abkühlen und Zusatz von 2,0 ml 0,1 n $Ca(OH)_2$-Suspension in die Schale sowie von 20 ml Methanol in den Kolben destilliert man nochmals etwa 10 min. Anschließend dampft man das Destillat auf einem Wasserbad zur Trockne ein, nimmt mit 2 ml Wasser und 4 ml Curcuminreagens (siehe unten) auf, dampft wieder ein (55° C), beläßt noch 30 min bei 55° C, kühlt ab und verrührt dann mit Äthanol (9:1). Die Farblösung füllt man mit Äthanol (9:1) auf 25 ml auf, zentrifugiert 10 min (3000 U/min), gibt die klare Lösung in eine 1 cm-Küvette und mißt die Absorption bei 550 nm gegen Äthanol (9:1). Eine Eichkurve bereitet man aus bestimmten Mengen (z. B. 0, 0,2, 0,5, 1 μg) Bor, die man mit 7 ml 0,1 n $Ca(OH)_2$-Suspension versetzt und wie oben behandelt. Ein Leerwert wird gleichfalls bestimmt. Da die Ergebnisse zu niedrig ausfallen, ist eine Korrektur von + 15% anzubringen. Dies ist natürlich nicht erforderlich, wenn man auch bei Aufstellung der Eichkurve das Abtrennungsverfahren durchführt. — *Curcuminreagens.* 0,4 g Curcumin und 50 g Oxalsäure löst man getrennt in Äthanol, mischt die Lösungen und füllt auf 1 l auf.

[1] Bull. chem. Soc. Japan **33**, 830—835 (1960). Japan Atom. En. Res. Inst., Tokai, Ibaraki-ken (Japan). KLAUS BRODERSEN

Eine photometrische Methode zur Bestimmung von 0,1—0,5 ppm Bor in Uranproben beschreiben ebenfalls M. SUZUKI und T. TAKEUCHI[1]. Man löst in Salzsäure-Wasserstoffperoxidgemisch, dampft mit Schwefelsäure bis zum Auftreten von SO_3-Nebeln ein, destilliert als Borsäuremethylester ab und arbeitet nach der *Curcumin*-Methode weiter. Die Verff. weisen darauf hin, daß etwa 10% des vorhandenen Bors bei der Destillation nicht mit erfaßt werden. Bei Uranhexafluorid versagt diese Methode.

[1] Jap. Analyst **9**, 592—596 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Nagoya (Japan). KLAUS BRODERSEN

Bestimmung von Vanadiumspuren in metallischem Uran durch coulometrische Titration. Z. YOSHIMORI, T. KAWASE und T. TAKEUCHI[1] haben die von N. H. FURMAN, C. N. REILLEY und W. D. COOKE[2] beschriebene Methode zur coulometrischen Titration von Vanadiumspuren neben Uran verbessert. Der zur Oxydation des Vanadiums benötigte Permanganatüberschuß wird danach besser mit Nitrit (und Harnstoff) beseitigt statt mit Natriumazid, zumal dann noch größere Urammengen zulässig sind, ohne daß die Fehler größer werden.

[1] Jap. Analyst **9**, 616—620 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Fac. Engng., Gifu u. Nagoya Univ. (Japan). — [2] Analyt. Chemistry **23**, 945, 1665 (1951); vgl. diese Z. **137**, 371 (1952/53). K. CRUSE

Zur Bestimmung von Uran-235, besonders auf der Oberfläche der Umhüllung von Uranbrennelementen, bestrahlen D. G. MILLER und M. B. LEBOEUF[1] die Probe mit Neutronen, wobei neben anderen Zerfallsprodukten auch Caesium-138 entsteht, welches eine Halbwertszeit von 32 min hat. Das Caesium wird mit Wasser weggelöst und dann mit einer 0,05 m Lösung von Natriumtetraphenyloborat in Isoamylacetat ausgeschüttelt. Aus der organischen Schicht wird es mit 3 n Salzsäure bei Gegenwart von Citrat und Salpetersäure wieder in die wäßrige Phase zurückextrahiert. Die salzsaure Lösung wird in 6 n Natronlauge gegossen und aus dieser Lösung das Caesium mit 0,2 m Nickelnitrat- und 0,1 m $Na_4[Fe(CN)_6]$-Lösung als lichtgrünes Caesium-Nickelcyanoferrat(II) gefällt. Als Trägersubstanz werden anfangs etwa 10 μg inaktives Caesium zugegeben. Nach dem Zentrifugieren, Waschen mit Äther und Trocknen wird die β-Aktivität gemessen und daraus die Caesiummenge, die dem Uran-235 proportional ist, berechnet. Ein kleiner Fehler

entsteht durch das ebenfalls vorhandene ^{139}Cs mit einer Halbwertszeit von 9,5 min. Bei Versuchen mit bekannten Mengen ^{235}U wurden 74% der eingesetzten Menge gefunden. — Das Verfahren ist grundsätzlich auch auf andere Spaltprodukte anwendbar.

[1] Talanta (London) **6**, 230—236 (1960). General Electric Co., Knolls Atomic Power Lab., Schenectady, New York (USA). G. Denk

Zur Bestimmung von Uran und Plutonium in U-Pu-Legierungen der radioaktiven Zerfallselemente führen R. P. Larsen und C. A. Seils jr.[1] die Probe in die Chloride über und geben einen Überschuß an Magnesium hinzu, wodurch alle Metalle der Gruppe VIII gefällt werden, während Pu und U zur 3- bzw. 4wertigen Stufe reduziert werden. U^{IV} wird aus konz. Salzsäure mit einer Lösung von Tributylphosphat in CCl_4 extrahiert und ebenso Plutonium nach Oxydation zu Pu^{IV} mit Nitrit. Aus diesen organischen Lösungen werden die Elemente mit Wasser oder verd. Salzsäure wieder zurückextrahiert. Nach der Überführung in Nitrate durch Salpetersäure wird Plutonium spektrophotometrisch und Uran durch Röntgenspektroskopie bestimmt. — Pu^{III} kann auch durch Mitfällung mit LaF_3 abgetrennt werden. Nach dem Lösen des Niederschlags in einer Mischung aus Zirkoniumnitrat und Salpetersäure wird zu Pu^{IV} oxydiert.

[1] Talanta (London) **6**, 145 (1960). Argonne Nat. Lab., Lemont, Ill. (USA). G. Denk

Über die Abtrennung und Bestimmung von Neptunium-237 in Uran-Spaltprodukten berichten W. J. Maeck, G. L. Booman, M. C. Elliott und J. E. Rein[1]. Neptunium wird mit Permanganat in den sechswertigen Zustand übergeführt und als Nitratkomplex mit Methylisobutylketon extrahiert. Mit einer Eisen(II)-chlorid-Hydroxylaminhydrochloridlösung wird Neptunium reextrahiert und gleichzeitig zu Np^{4+} reduziert. Anschließend wird mit Thenoyltrifluoroaceton in Xylol extrahiert. Uran und Plutonium werden nur zu weniger als 0,1% bzw. 0,01% mitextrahiert und stören die Bestimmung nicht. Die Störungen durch Ruthenium und Zirkonium sind zu vernachlässigen. — *Ausführung.* 6 ml einer Aluminiumnitratlösung (siehe unten) werden mit 0,1 ml 0,25 m Kaliumpermanganatlösung, 1 ml der Probelösung und 3 ml Methylisobutylketon versetzt. Es wird 3 min extrahiert und zur besseren Phasentrennung zentrifugiert. 2 ml der organischen Phase werden entnommen und mit 4 ml einer Lösung versetzt, die 0,25 m Eisen(II)-chlorid 0,5 m Hydroxylaminhydrochlorid sowie 1 n Salzsäure enthält, und 10 min extrahiert. Zu 3 ml der wäßrigen Phase werden 3 ml 0,5 m Thenoyltrifluoroaceton in Xylol gegeben und 10 min kräftig geschüttelt. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und verworfen, während der organische Auszug mit 3 ml der Reduktionslösung 5 min lang gewaschen wird. Ein aliquoter Teil der organischen Phase wird in einem Zählgefäß zur Trockne gedampft. Der Rückstand wird mit 2—3 Tr. Äthylendiamin versetzt, eingetrocknet und verglüht. Die Aktivität wird mit einem Alpha-Scintillationszähler gemessen. — *Aluminiumnitratlösung.* 1050 g Aluminiumnitrat + ($9H_2O$) werden in Wasser gelöst und auf ein Volumen von etwa 800 ml gebracht. Die Lösung wird erwärmt, mit 135 ml konz. Ammoniaklösung versetzt, einige Minuten gerührt und auf unter 50° C abgekühlt. Es werden 50 ml 10%ige Tetrapropylammoniumhydroxydlösung zugesetzt und bis zur vollständigen Lösung gut durchgerührt. Das Volumen wird dann mit Wasser auf 1000 ml aufgefüllt.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 605—607 (1960). Atomic Energy Division, Phillips Petroleum Co., Idaho Falls, Idaho (USA). H. Zimmer

Zur colorimetrischen Bestimmung von Palladium (< 1%) in Legierungen des Urans mit Spaltelementen (Ru, Mo, Zr, Rh) modifizierten L. E. Ross, G. Kesser und E. T. Kucera[1] die von E. R. Alvarez[2] und K. L. Cheng[3] an-

gegebenen Verfahren. — *Arbeitsweise.* Die zwischen 5 und 25 μg Pd enthaltende Lösung wird in einem 60 ml-Schütteltrichter mit Wasser auf etwa 30 ml verdünnt, mit 2 ml 3%iger ÄDTA-Lösung versetzt und mit Ammoniak oder Salzsäure auf einen p_H-Wert zwischen 1,0 und 2,0 eingestellt. 10 min nach dem Zusatz von 0,1 ml einer 1%igen *2-Nitroso-1-naphthol-Lösung* wird mit 10 ml Toluol 1 min lang durchgeschüttelt, die organische Phase mit 10 ml 1 n Natronlauge gewaschen und zentrifugiert. Dann wird die Extinktion im Spektralphotometer (Beckman B) bei 370 nm in 1 cm-Zellen gegen eine gleichbehandelte Blindlösung gemessen. — Die Methode läßt sich auch für die *Bestimmung des Palladiums in Zink und Cadmium* verwenden.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1367—1368 (1960). Argonne National Lab. Argonne, Ill. (USA). — [2] Anales direc. gen. ofic. quím. nacl. (Buenos Aires) **2**, 88 (1949). — [3] Analyt. Chemistry **26**, 1894 (1954); vgl. diese Z. **148**, 283 (1955/56). K. H. Neeb

Für die schnelle Sauerstoffbestimmung in Titan und Stahl haben L. C. Covington und S. J. Bennett[1] ein neues Vakuumschmelzgerät entwickelt, das nach den bekannten Prinzipien arbeitet. Proben von 100—150 mg werden zusammen mit der 10fachen Menge Platin bei 1950° C im Graphittiegel des Kohlewiderstandofens geschmolzen. Das austretende Gas (CO, H_2, N_2) wird in einem der beiden Analysatoren gesammelt (2 min), sein Druck wird gemessen, dann wird es in ein Absorptionsgefäß mit Hopcalit (einem Oxidgemisch von Ag, Co, Cu und Mn) sowie Natronasbest (Ascarit) geleitet (4 min) und sein Druck erneut gemessen. Hopcalit oxydiert CO zu CO_2, das durch den Natronasbest absorbiert wird. Aus dem Druckunterschied errechnet sich der Sauerstoffgehalt. Bei Gehalten zwischen 0,09 und 0,12% O in Titan liegt die Standardabweichung zwischen 0,004 und 0,006% O. Bei einem Normalstahl mit 0,018% O ergibt sich aus Bestimmungen an verschiedenen Tagen eine Standardabweichung von 0,003% O. Aus einem Beispiel für die Auswertung der Meßergebnisse entnimmt man, daß bei einem Sauerstoffgehalt von 0,16% O der Blindwert 0,016% O beträgt, 0,0045% O vom Gerät und 0,0115% O vom Platin herrührend. Eine Arbeitskraft kann in 8 Std bis zu 75 Bestimmungen durchführen.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1334—1337 (1960). Process Res. Div., Titanium Metals Corp. of America, Henderson, Nev. (USA). A. Stetter

Die Bestimmung von Aluminium, Magnesium, Beryllium, Uran und Zink in Zirkoniumlegierungen führen S. V. Elinson, L. I. Pobedina und N. A. Mirzojan[1] durch, nachdem sie Zirkonium durch Extraktion mit einer Lösung von Kupferron(I) in Chloroform abgetrennt haben. Zweimaliges Ausschütteln mit dieser Lösung genügt, um das Zirkonium quantitativ in die Chloroformphase überzuführen, während die anderen Metalle vollständig in der wäßrigen Phase zurückbleiben. Der Vorteil dieser Methode gegenüber der üblichen Methode, Zirkonium mit I auszufällen und den Niederschlag dann mit Chloroform zu extrahieren, liegt darin, daß eine schnellere Phasentrennung erzielt wird, keine Filme an den Phasengrenzflächen auftreten, Zersetzungsprodukte von I nicht in die zu untersuchende Lösung gelangen und keine Störionen in diese eingeschleppt werden. — *Ausführung.* 0,2 g der Zirkoniumlegierung werden im Platintiegel in 10—15 ml Wasser und 2—3 ml Flußsäure gelöst. Dann fügt man 1—2 ml Schwefelsäure (D 1,84) hinzu, dampft fast bis zur Trockne ein, wäscht die Tiegelwand mit 3—5 ml Wasser und dampft erneut ein. Dann löst man unter Erwärmen in 10—15 ml Wasser und 2,8 ml Schwefelsäure (D 1,84) und füllt mit Wasser zu 100 ml auf. Ein 20—100 mg Zr entsprechender Teil wird mit der folgenden Lösung von I in Chloroform versetzt (15 ml 1,5 n H_2SO_4 + 5—20 ml einer 5%igen wäßrigen Lösung von I

werden mit 10 ml Chloroform 2 min geschüttelt, die Chloroformphase wird zur Extraktion des Zirkoniums verwendet). Man schüttelt 1—2 min und entfernt die Chloroformphase. Die wäßrige Phase wird ein zweites Mal extrahiert und zwar mit einer Lösung von I in Chloroform, die durch Extraktion von 15 ml 1 n Schwefelsäure und 1—5 ml einer 5%igen wäßrigen Lösung von I mit 10 ml Chloroform erhalten wurde. Schließlich extrahiert man mit 5 ml Chloroform. In der verbleibenden zirkoniumfreien, wäßrigen Lösung können Aluminium, Magnesium, Uran, Zink und Beryllium wie üblich bestimmt werden. In der Originalarbeit sind ausführliche Arbeitsvorschriften dafür enthalten.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 334—338 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.)

H. Wunderlich

Wismut und Blei in Wismut-Bleilegierungen bestimmen V. F. Lukjanov und L. I. Sedina[1] komplexometrisch aus salpetersaurer Lösung mit Xylenolorange als Indicator. — *Arbeitsweise.* 0,1 g Probegut wird mit etwa 6 ml Salpetersäure (1:3) im bedeckten Erlenmeyer-Kolben auf dem Sandbad gelöst, auf 50—60 ml verdünnt und mit 50—100 mg Harnstoff versetzt. Nachdem man mit Ammoniak (1:1) auf p_H 0,5—1,5 eingestellt hat, setzt man 3 Tr. 0,5%ige wäßrig-alkoholische (1:1) Xylenolorangelösung zu und titriert das Wismut mit 0,1 m ÄDTA-Lösung bis zum Farbumschlag von Himbeerrot nach Gelb. Nach dieser Titration fügt man 10 bis 15 ml 25%ige Urotropinlösung zu, stellt auf p_H 4,5—5,5 ein und titriert jetzt das Blei wiederum bis zum Farbumschlag von Himbeerrot auf Citronengelb. Wenn Bi:Pb ungefähr im Gewichtsverhältnis 1:1 vorhanden sind, beträgt der Fehler der Einzelbestimmung für beide Komponenten nicht mehr als 3% rel. An einem sechsstündigen Arbeitstag können 20—30 Einzelanalysen von beiden Elementen durchgeführt werden.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 595—597 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.)

S. Eckhard

In Reinstselen bestimmen O. E. Zvjagincev und V. I. Šamaev[1] mit Hilfe der Neutronenaktivierungsmethode eine Reihe von Elementen, welche radioaktive Isotope mit relativ großer Halbwertszeit (in Klammern) liefern: ^{113}In (50d), ^{59}Co (5,3a), ^{50}Cr (26,5d), ^{202}Hg (44d), ^{109}Ag (270d) und ^{44}Ca (152d). Die Nachweisgrenzen sind (in der gleichen Reihenfolge) $1{,}5 \cdot 10^{-9}$; $1{,}5 \cdot 10^{-9}$; $1{,}3 \cdot 10^{-8}$; $8 \cdot 10^{-9}$; $1{,}5 \cdot 10^{-8}$; $3{,}8 \cdot 10^{-7}$ g. Die Fehlerbreite beträgt 10—30%. — Die zu untersuchende Probe (und die Standards) werden zunächst 15 Tage lang einem Neutronenfluß von $8{,}7 \cdot 10^{12}$ n/cm^2 · sec ausgesetzt. Dann wird eine Einwaage von 0,5—1 g in Salpetersäure gelöst. Aus der Lösung werden die zu bestimmenden Elemente voneinander getrennt [Ag als AgCl, Hg als HgS, Ca als Oxalat, Cr als $BaCrO_4$, Co als $CoHg(SCN)_4$, In als $In(OH)_3$], und in reinem Zustande isoliert; ihre Aktivität wird gemessen und schließlich wird ihre Menge gewichts- oder maßanalytisch bestimmt. Die Originalarbeit enthält eine ausführliche Vorschrift zur Durchführung der Analyse.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 325—328 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Mendelejev-Inst. f. chemische Technologie, Moskau, UdSSR. H. Wunderlich

Zur Bestimmung von Kupfer und Zink in hochreinem Chrom haben T. Yanagihara, N. Matano und A. Kawase[1] die salzsaure Chromlösung zur Abtrennung von Cu und Zn durch eine Anionenaustauschersäule geschickt, in der Cu und Zn adsorbiert werden, die adsorbierten Metalle mit Salpetersäure eluiert werden und das Eluat mit Dithizonlösung extrahiert wird, so daß nach Behandeln des Dithizonextraktes mit Salpeter- und Perchlorsäure eine reine Cu-Zn-Lösung gewonnen wird, die in Ammoniumchlorid-Natriumsulfat-Grundlösung leicht mit Hilfe der

„square-wave"-Polarographie analysiert werden kann. Genauere Angaben müssen dem japanischen Text entnommen werden.

[1] Jap. Analyst **9**, 539—544 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Nat. Res. Inst. Metals (Japan). K. Cruse

Thorium in Wolfram und Molybdän bestimmt L. N. Aleksandrov[1] radiometrisch, indem er die α-Strahlung des Isotopes ^{232}Th mißt. Als Scintillator dient mit Silber aktiviertes Zinksulfid, das die Impulse über einen Photoelektronenvervielfacher, Hochspannungsgleichrichter und Amplitudendiskriminator an ein Zählgerät abgibt. Unter Berücksichtigung der Absorption (Probe, Luft), Streuung und Zählwirksamkeit ist der Analysenfehler kleiner als $\pm$ 5%, wenn die Geometrie der Probe gewisse Ausmaße nicht überschreitet. Einzelheiten zeigt der Autor an Hand von Berechnungen und Zahlenangaben.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 975—977 (1960) [Russisch]. Staatl. Forsch.-Inst. f. Lichtquellen (UdSSR). O. Gautsch

Eisen, Stahl. *Über die Anwendung der Polarisationsspannungstitration im Eisenhüttenlaboratorium* berichten K. Abresch und E. Büchel[1]. Nach eingehender Erörterung der Verfahrensweise, die vor allem bei geringen Gehalten den Titrationsendpunkt besser erkennen läßt als die Potentiometrie, folgt die Beschreibung der Titrationseinrichtung. Die Pt/Pt-Einstabmeßkette wird über Vorschaltwiderstände (30—900 MΩ) mit einer 50 V-Batterie galvanostatisch polarisiert, wodurch die erforderliche gute Konstanz der Polarisationsstromstärke gesichert ist, die bei der verwendeten Meßelektrode unterhalb von 0,4 μA die empfindlichste Anzeige gibt. Die Potentialdifferenz wird mit einem hochohmigen Röhrenvoltmeter gemessen, das für Mikrotitrationen mit einer dezimal gespreizten Millivoltskala versehen ist. An Hand von Beispielen wird die Ermittlung der günstigsten Arbeitsbedingungen erläutert, es handelt sich um folgende Bestimmungsverfahren: *Chrom* und *Vanadium* in *Erzen, Schlacken, Roheisen, Stahl, Ferrochrom* und *Ferrovanadium. Blei* in *Stahl* und *Zink, Arsen* in *Metallen, Erzen* und *Ferrolegierungen. Zinn* in *Roheisen* und *Stahl. Mangan* in *Erzen, Roheisen, Stahl* und *Ferromangan.* Außer diesen in der Praxis bewährten Verfahren werden weitere Anwendungsmöglichkeiten erwähnt.

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **31**, 595—601 (1960). Chem. Hauptlabor., August Thyssen-Hütte AG, Duisburg-Hamborn. A. Stetter

Die Seltenen Erden in Eisen und Stahl trennt S. Watanabe[1] als Fluoride ab. 2 g Probegut werden in 6 n Schwefelsäure gelöst. Die Lösung gibt man durch ein Filter in einen Kunststoffbecher und verdünnt mit Wasser auf 100 ml. Nach Zusatz von 46%iger Flußsäure und einer kleinen Menge Filterbrei erhitzt man 10—20 min, filtriert ab und wäscht den Niederschlag mit 0,5%iger Schwefelsäure, die 5% Flußsäure enthält. Das Filter mit Inhalt wird im Platintiegel verascht, und die Seltenen Erden werden als Oxide ausgewogen. Das Verfahren wurde radiochemisch überprüft.

[1] Jap. Analyst **9**, 736—741 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Fuji Iron and Steel Co., Ltd. Kamaishi Iron Works (Japan). A. Stetter

Die Phosphorbestimmung in niob- und tantalhaltigen Stählen führt zu Minderbefunden, wenn die Erdsäuren vorher ausgefällt werden; ein Teil des Phosphors (bis zu 50%) findet sich nämlich, wie M. Kawahata, H. Mochizuki und T. Misaki[1] feststellen, im Niederschlag wieder. Die Verff. empfehlen zwei verbesserte Verfahren. 1. Zusatz von Natriumwolframatlösung zur Probenlösung, um die Erdsäuren zusammen mit der Wolframsäure abzuscheiden. Der vollständig im Filtrat zurückgebliebene Phosphor wird als Molybdänblaukomplex extrahiert und photometrisch

bestimmt. Das Verfahren ist bei Gehalten bis zu 2% Nb und 1% Ta anwendbar. 2. Nach Ausfällen der Erdsäuren und photometrischer Bestimmung des Phosphors im Filtrat wird der im Niederschlag vorhandene Phosphor ermittelt und berücksichtigt. Hierzu löst man den Niederschlag in Natronlauge und Wasserstoffperoxid, extrahiert den Phosphor als Molybdänblaukomplex und bestimmt ihn photometrisch. Die Brauchbarkeit dieses Verfahrens wird durch Analysen von Stählen belegt, bei denen die Phosphorgehalte vor und nach der Zugabe von Niob und Tantal gut übereinstimmen.

[1] Jap. Analyst **9**, 727—730 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Kawasaki Plant of Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd. (Japan). A. Stetter

Arsen in Gußeisen und Kohlenstoffstählen bestimmt K. Tanaka[1] photometrisch nach einem *Molybdänblauverfahren*. 0,1—0,5 g Probegut werden in Salpetersäure gelöst und mit Perchlorsäure abgeraucht; der Rückstand wird mit einem Gemisch gleicher Teile konz. Salzsäure und wäßriger Titantrichloridlösung aufgenommen. Diese Lösung wird in einem Scheidetrichter mit so viel Kaliumjodid bzw. Jodwasserstoffsäure versetzt, daß halbmolare Konzentration erreicht wird. Aus ihr wird Arsentrijodid mit Benzol extrahiert. Das Arsen wird in Wasser zurückgewaschen, zum 5wertigen As oxydiert und mit Ammoniumolybdat und Hydrazinsulfat in den blauen Farbkomplex übergeführt, dessen Extinktion mit einem 750 nm-Filter oder spektralphotometrisch bei 840 nm gemessen wird. P, Si, Mo, V und Sn stören nicht. Die Analysengenauigkeit beträgt $\pm$ 3%, der Zeitbedarf für eine Analyse ungefähr 90 min.

[1] Jap. Analyst **9**, 700—704 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Ind. Res. Inst., Kanagawa Prefect. (Japan). S. Eckhard

Zur colorimetrischen Bestimmung von Vanadium mit Benzoylphenylhydroxylamin, besonders in Stählen und Erzen wird nach D. E. Ryan[1] der Farbkomplex aus stark salzsaurer Lösung mit Chloroform extrahiert. Die Reaktion ist sehr selektiv, lediglich Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, Permanganat oder Chromat stören. — *Ausführung.* Man versetzt die Probelösung, die 0,03—0,4 mg V^V enthalten kann und 5—9 n an Salzsäure sein muß, mit 2 ml Benzoylphenylhydroxylaminlösung (0,5 g in 100 ml Chloroform) je 0,1 mg Vanadium, verdünnt die organische Schicht mit Chloroform auf etwa 10 ml und schüttelt gut durch. Nach dem Absitzen und Abtrennen extrahiert man die wäßrige Phase noch einmal mit 10 ml Chloroform, füllt die vereinigten organischen Auszüge im 50 ml-Meßkolben mit Chloroform zur Marke auf und mißt die Extinktion in einer 1 cm-Zelle bei 530 nm (Ilford-Filter Nr. 605). — Von *Stählen* löst man so viel in 75 ml Schwefelsäure (1 + 4), daß etwa 1 mg V darin enthalten ist, oxydiert mit einigen Tropfen Salpetersäure, filtriert, wäscht mit heißem Wasser und verdünnt auf 100 ml. 25 ml dieser Lösung versetzt man mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung bis die Farbe eben bestehen bleibt, macht die Lösung 5—9 n an Salzsäure und verfährt weiter wie oben beschrieben. — *Erze, z. B. Chromeisenstein* (Einwaage 0,5 g) kann man mit einer Soda-Boraxmischung im Platintiegel aufschließen. Die erkaltete Schmelze löst man unter Erwärmen in 50 ml Schwefelsäure (1 + 4), verdünnt auf 100 ml, reduziert in 25 ml Cr^{VI} mit Eisen(II)-sulfatlösung zu Cr^{III}, oxydiert das überschüssige Fe^{2+} mit 0,1 n Permanganatlösung und verfährt ebenfalls weiter wie oben.

[1] Analyst **85**, 569—574 (1960). Dpt. Chemistry, Dalhousie Univ., Halifax, N. S. (Kanada). G. Denk

Geringe Tantalgehalte in Stahl bestimmen L. Kidman, C. L. Darwent und G. White[1] nach Abtrennen mit Phenylarsinsäure photometrisch mit Pyrogallol. Der Einfluß des Niobs wird durch genaues Einhalten eines günstigen pH-Wertes so

verringert, daß 1% Nb nur 0,0037% Ta entspricht (lineare Korrektur). Von den Elementen, die mit Pyrogallol ebenfalls gefärbte Verbindungen bilden, stören Molybdän bis 2%, Vanadium bis 2%, Titan bis 1% und Wolfram bis 0,25% nicht, wie Analysen von entsprechend zusammengesetzten, synthetischen Lösungen mit Gehalten von 0,005—0,015% Ta belegen. — *Arbeitsweise.* 10 g Probegut werden in 50 ml Salzsäure (D 1,16) gelöst und mit Salpetersäure oxydiert. Die Lösung wird vollständig eingedampft, leicht geröstet und der Rückstand in 40 ml Salzsäure gelöst. Man verdünnt mit Wasser auf 100 ml, filtriert und wäscht den Niederschlag mit 5%iger Salzsäure aus. Man glüht das Filter mit dem Niederschlag bei 800° C und schließt den Rückstand mit 2 g Kaliumhydrogensulfat auf. Der Schmelzkuchen wird in 5 ml Schwefelsäure (1 + 1) gelöst und die Lösung dem Filtrat zugesetzt. Nach Zugabe von 5 ml Zirkoniumchloridlösung [0,3 g Zirkoniumnitrat in 50 ml Salzsäure (1 + 4) gelöst und mit Wasser auf 100 ml verdünnt] und 10 ml Wasserstoffperoxid (100 Vol.) verdünnt man die Lösung mit Wasser auf 400 ml, kocht 3 min, fügt Phenylarsinsäurelösung (1 g in 20 ml heißem Wasser gelöst) und Filterbrei hinzu und läßt 1 Std bei 90° C stehen. Dann wird der Niederschlag abfiltriert und mit heißem Wasser mindestens 6mal ausgewaschen. Filter und Niederschlag werden in einem Becherglas mit 30 ml Salzsäure behandelt; die Lösung wird mit Wasser auf 300 ml verdünnt, mit 5 ml Wasserstoffperoxidlösung versehen und 3 min gekocht. Dann fällt man nochmals mit Phenylarsinsäurelösung (0,5 g in heißem Wasser) und läßt die Lösung wieder 1 Std bei 90° C stehen. Der Niederschlag wird abfiltriert, wenigstens 6mal mit Waschflüssigkeit (0,5 g Phenylarsinsäure und 1 g Ammoniumnitrat in heißem Wasser gelöst und auf 1 l verdünnt) ausgewaschen und im Porzellantiegel bei über 800° C geglüht. Man schmelzt den Rückstand in einem Platintiegel mit 0,5 g Kaliumhydrogensulfat und löst den Schmelzkuchen in warmer 4%iger Ammoniumoxalatlösung. Die Lösung wird gekühlt, mit Ammoniumoxalatlösung auf 100 ml verdünnt, und 50 ml hiervon werden mit 4 ml Phosphorsäure [25 ml Phosphorsäure (D 1,75) auf 100 ml verdünnt] und 20 ml Ammoniumoxalatlösung versetzt. Der p_H-Wert wird nun mit einem empfindlichen Meßgerät auf 2,1 eingestellt. Dann gibt man 20 ml Pyrogallollösung [50 g in 100 ml kalter 2%iger Schwefelsäure gelöst] hinzu, füllt mit Ammoniumoxalatlösung auf 100 ml auf und läßt in einem Wasserbad bei einer genau eingestellten Temperatur zwischen 20 und 30° C (26° C) 15 min lang stehen. Sofort anschließend mißt man die Extinktion der Lösung in einer 4 cm-Küvette bei 430 nm. Für die Eichung benutzt man abgestufte Mengen Tantallösung (0,1221 g Tantalpentoxid mit 5 g Kaliumhydrogensulfat geschmolzen, mit 4%iger Ammoniumoxalatlösung gelöst und auf 1 l mit Ammoniumoxalatlösung aufgefüllt. 1 ml entspricht 0,001% Ta bei 10 g Einwaage). Sie werden mit 5 g Kaliumhydrogensulfat und etwa 70 ml Ammoniumoxalatlösung versehen und solange erwärmt, bis sie klar sind. Dann kühlt man und verdünnt mit der Ammoniumoxalatlösung auf 100 ml. 50 ml hiervon werden, wie oben beschrieben, weiterbehandelt.

[1] Metallurgia (Manchester) **62**, 125—128 u. 130 (1960). English Steel Corporation, Ltd., Sheffield (England). A. Stetter

Die schnelle Bestimmung von Schwefel in Eisen und Stahl führt K. Mukaewaki[1] photometrisch mit Fuchsin durch. Die Probe wird, wie üblich, im Sauerstoffstrom verbrannt. Die Verbrennungsgase werden in einen 100 ml-Meßkolben mit folgender Absorptionslösung eingeleitet: 20 ml 0,002%ige Fuchsinlösung, 30 ml Wasser und 30 ml mit Kohlendioxid gesätt. 1%ige Natriumhydrogencarbonatlösung. Nach etwa 3 min unterbricht man den Gasstrom (400—500 ml/min), füllt den Meßkolben mit Wasser bis zur Marke auf und mißt die Extinktion der Lösung bei rund 530 nm (Filtergerät). Als Vergleichslösung dient die unbehandelte Absorptionslösung. Aus

Beleganalysen berechnet sich eine mittlere Standardabweichung von 0,0005% S für Gehalte von 0,004—0,028% S. Die Bestimmung dauert bei unlegierten Stählen etwa 5 min, bei Roheisen und legierten Stählen 7—8 min.

[1] Jap. Analyst **9**, 774—779 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Nippon Tokushu Steel Tube Co., Ltd. (Japan). A. Stetter

Eine photometrische Bestimmung des Chroms ohne seine vorhergehende Abtrennung von der Matrix der Legierung beschreibt W. D. Nordling[1]. Das Prinzip, die Messung des stark gefärbten Chrom(III)-ÄDTA-Komplexes, eignet sich für die Bestimmung des Chroms in *Stählen* ebenso wie in *Aluminiumlegierungen*. Fe^{III} stört und wird deshalb in stark saurem Medium (p_H 0,6—0,8) mit Ascorbinsäure reduziert. Der entsprechende Fe^{II}-Komplex ist ungefärbt. Al-Legierungen löst man in Fluoborsäure, wobei das störende Kupfer (gefärbter ÄDTA-Komplex) ungelöst im Rückstand verbleibt; die Chrombestimmung erfolgt dann wie im Stahl. Über eine Kupferstörung in Stahl wird nicht berichtet. — *Arbeitsweisen. Chrom in Stählen.* 1 g Probegut wird mit 20 ml Wasser, 10 ml konz. Salzsäure und 5 ml konz. Salpetersäure versetzt und in der Wärme gelöst. Nach Beendigung der Reaktion werden weitere 20 ml konz. Salpetersäure zugesetzt und im bedeckten Kolben auf 15—20 ml eingeengt. Nach Zusatz von 20 ml Schwefelsäure (1:1) läßt man kurz rauchen und wieder abkühlen. Man verdünnt mit 100 ml Wasser, kocht bis zur Lösung der Salze und filtriert durch ein dichtes Filter in einen 250 ml-Meßkolben. Man wäscht mit 1%iger heißer Schwefelsäure und füllt auf. Von dieser Lösung bringt man 5 ml in ein mit 25 ml Wasser beschicktes 250 ml-Becherglas, bringt zum Kochen, fügt 20%ige Natronlauge bis zur bleibenden Fällung, dann 4—5 Tr. Schwefelsäure (1:1) und 6 ml Schwefelsäure (1:4) sowie 0,15 g Ascorbinsäure zu und läßt wieder sieden, überführt in einen 100 ml-Meßkolben, der eine Marke bei etwa 80 ml trägt, fügt 0,9 g (0,5 g unter 8% Cr) in 10 ml heißem Wasser gelöstes Dinatrium-ÄDTA zu und verdünnt auf 80 ml. Dann setzt man den unverschlossenen Kolben in ein siedendes Wasserbad (500 ml Wasser in einem 1000 ml-Becherglas), setzt nach 1 min lose den Stopfen auf und beläßt 30 min im kochenden Wasser. Dann entfernt man vom Bad, gibt auf einmal 10 ml 3%ige Schwefelsäure zu, läßt abkühlen und füllt mit 3%iger Schwefelsäure auf. Die Extinktion wird bei 538 nm oder mit einem entsprechenden Filter gegen Wasser gemessen. — *Chrom in Aluminiumlegierungen.* 2,5 g Probegut werden in 50 ml 30%iger Fluoborsäure in einem bedeckten Becherglas gelöst; nach Beendigung der heftigen Reaktion läßt man 1 min sieden. Man filtriert durch ein mittleres Filter, wäscht mit heißem Wasser (Cu-Bestimmung[2] aus dem Rückstand), fügt zum Filtrat 0,2 g Ascorbinsäure und 6 ml Schwefelsäure (1:4), kocht, überführt in einen 100 ml-Meßkolben, fügt 0,5 g in 5—10 ml heißem Wasser gelöstes Dinatrium-ÄDTA zu, verdünnt auf 80 ml, setzt den Stopfen auf und hält 30 min auf dem kochenden Wasserbad. Dann fügt man 10 ml 2%ige Schwefelsäure zu, läßt abkühlen und mißt die Extinktion. — Die Eichung erfolgt mit Hilfe von Standardproben oder synthetischen Standardlösungen. Es werden einige Vergleichsanalysen an NBS-Standardstählen auf Cr-Ni-Basis mitgeteilt. Co soll bis 20% nicht stören (höchster Co-Gehalt in der mitgeteilten Tabelle: 2,90%), Mo stört ebenfalls nicht (2,83%). W wird beim Lösen abgeschieden. An Al-Legierungen wurden Nr. 85 b mit 0,211% Cr und 86 c mit 0,029% Cr untersucht. Angaben über Analysenfehler enthält die Arbeit nicht.

[1] Chemist-Analyst **49**, 78—79 und 88 (1960). Grinnell Corp., Providence, R.I. (USA). — [2] Nordling, W. D.: Chemist-Analyst **47**, 45 (1958); vgl. diese Z. **168**, 143 (1959). S. Eckhard

J. Vogel, D. Monnier und W. Haerdi[1] vergleichen die Ergebnisse der *Mikrokobaltbestimmung in einem Roheisen und Stahl für Atomreaktoren*, die sie nach den von ihnen entwickelten polarographischen[2] und spektralphotometrischen[3] (Nitroso-R-

Salz) Verfahren sowie durch Neutronenaktivierungsanalyse[4] (Gammaspektrometrie) erhalten haben. Die auf völlig unterschiedlichen Prinzipien beruhenden Verfahren zeigen praktisch identische Analysenergebnisse, doch ist ihr Fehlerbereich unterschiedlich. In der Tabelle sind die Analysen- und Fehlerwerte zusammengestellt.

Tabelle. *Kobaltbestimmung in Roheisen.*
Vergleich der Ergebnisse von Polarographie, Spektralphotometrie und Neutronenaktivierungsanalyse

	Mindestprobengewicht des Versuchs mg	Probengewicht des Versuchs mg	Ergebnis Co %	Zahl der Analysen	Vertrauensbereich (95%)
Polarographie	5	20	0,0196	9	0,0183—0,0209 (± 6,8%)
Spektralphotometrie	0,2	1,934	0,0186	6	0,0180—0,0192 (± 3,2%)
Neutronenaktivierungsanalyse mit					
a) äußerem Standard	1	5,47 13,68	0,0183	11	0,0179—0,0187 (± 2,3%)
b) unabhängigem Standard	1	13,68	0,0152	5	0,0144—0,0160 (± 5,5%)
c) innerem Standard (^{58}Co)	1	13,68	0,0169	9	0,0148—0,0190 (± 12,2%)

Die polarographische Analyse ist das schnellste Verfahren; am exaktesten und empfindlichsten ist die Spektralphotometrie; besonders einfach gestaltet sich dagegen die Neutronenaktivierungsanalyse.

[1] Helv. chim. Acta **43**, 1254—1267 (1960). Lab. Chim. Minérale, Chim. Analyt. et Microchim., Univ. Genf (Schweiz). — [2] Monnier, D., J. Vogel, W. Haerdi u. P. E. Wenger: Helv. chim. Acta **42**, 1672 (1959); vgl. diese Z. **176**, 374 (1960). — [3] Haerdi, W., J. Vogel, D. Monnier u. P. E. Wenger: Helv. chim. Acta **42**, 2334 (1959); vgl. diese Z. **177**, 77 (1960). — [4] Monnier, D., W. Haerdi u. J. Vogel: Helv. chim. Acta **43**, 675 (1960); vgl. diese Z. **179**, 223 (1961). S. Eckhard

Die schnelle Bestimmung von Phosphor in Ferromangan, Ferromolybdän und Ferrovanadin führen S. Maekawa und M. Ebihara[1] photometrisch nach dem Molybdänblauverfahren durch. Die Proben werden in Salpetersäure + Schwefelsäure oder in Salpetersäure + Perchlorsäure gelöst, bis zum Rauchen erhitzt und mit Wasser auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. In einem aliquoten Teil wird Molybdän mit Ammoniak und Vanadin mit Ammoniak + Wasserstoffperoxid abgetrennt. Nach dem Reduzieren des Eisens mit 10%iger Natriumhydrogensulfitlösung wird eine Ammoniummolybdat-Hydrazinsulfatlösung (25 ml 2%ige Ammoniummolybdatlösung in 30%iger Schwefelsäure + 15 ml 0,15%ige Hydrazinsulfatlösung + 65 ml Wasser) zugegeben und eine bestimmte Zeit erhitzt. Nach Verdünnen wird die Extinktion bei 750 nm gemessen. Die Bestimmung dauert etwa 1 Std. Der Einfluß der Säurekonzentration und der Begleitelemente wurde untersucht.

[1] Jap. Analyst **9**, 731—735 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Muroran Plant, The Japan Steel Works, Ltd. (Japan). A. Stetter

Aluminium in Sonderwerkstoffen, besonders Magnetlegierungen, bestimmen W. Dübel und W. Flurschütz[1] gewichtsanalytisch als Oxinat. Die störenden Begleitelemente werden vorher aus 0,1 n schwefelsaurer Lösung elektrolytisch an der Quecksilberkathode abgeschieden. Das Elektrolysegefäß ist in bekannter Weise mit einem Niveaugefäß verbunden. Es wird elektromagnetisch gerührt; hierzu ist in Höhe der Quecksilberkathode außen ein Magnet angebracht, dessen Feldlinien die Strombahnen schneiden. Die Elektrolyse (12 V, ~ 15 A) dauert je nach Einwaage (entsprechend einer Höchstmenge von 20 mg Al) 2—4 Std. Das Aluminium wird in üblicher Weise gefällt. Titan wird gegebenenfalls gesondert photometrisch bestimmt und berücksichtigt. Aus Beleganalysen ergeben sich Standardabweichungen von 0,012 bzw. 0,022% Al bei Gehalten von 0,88 bzw. 8,8% Al.

[1] Chem. Techn. **12**, 538—540 (1960). VEB Hartmetallwerk Immelborn.

A. Stetter

Für die Bestimmung von geringen Kobaltgehalten in hochlegierten Metallen hat R. C. Rooney[1] das Verfahren zur Untersuchung von *Eisen und Stahl*[2] (Abtrennen störender Elemente mit Kupferron-Chloroform, Extraktion des Kobalts als 2-Nitroso-1-naphthol-Komplex mit Benzol und photometrische Bestimmung) abgeändert und dadurch den Anwendungsbereich erheblich erweitert. Er umfaßt unter anderem *niedrig- und hochlegierte Stähle, Ferrolegierungen von Cr, Mn, Mo, Nb, Si, Ti, V und W, Mischmetall,* verschiedene *Nickellegierungen* und *Reinnickel.* Beleganalysen zeigen eine befriedigende Übereinstimmung mit den Werten, die nach dem englischen Standardverfahren der BISRA erzielt wurden. Gehalte von 0,0005—0,3% Co sind in etwa 1 Std bestimmbar. — *Ausführung.* Man löst die Probe wenn möglich in Königswasser. Bei größeren Gehalten an Nb, Ta, Ti, W oder Zr fügt man noch 10 ml Flußsäure hinzu. Eisenerze werden mit Salzsäure, die etwas Zinn(II)-chlorid enthält, behandelt; anschließend wird mit Salpetersäure oxydiert. Bei Ferrosilicium löst man 1 g Probegut in 15 ml warmer Salpetersäure unter Zugabe von Flußsäure, dann dampft man die Lösung vollständig ein und nimmt den Rückstand in 30 ml Salzsäure auf. Konzentrierte Salpetersäure wird für Reinnickel verwendet. — Für die Kupferron-Chloroform-Extraktion werden 2,5 ml 6%ige Kupferronlösung für je 10 mg Metall verwendet, das mit Kupferron reagiert (Bi, Cu, Fe, In, Mo, Nb, Pd, Sn, Ta, Th, Ti, V, W, Zr). Sind weniger als 5 mg Fe + Cu anwesend, so kann die Extraktion wegfallen. Man setzt dann zu dem aliquoten Teil von 10 ml Probelösung 30 ml 2 m Natriumacetatlösung und soviel 1%ige Lösung von 2-Nitroso-1-naphthol in Aceton zu, daß die vollständige Reaktion mit Cu, Fe und Ni sichergestellt ist. Die Lösung, die nach Behandeln der wäßrigen Phase der Kupferron-Chloroform-Extraktion mit Perchlorsäure erhalten wird, ist mit 10 ml Wasser zu verdünnen. Falls sie gelb oder braun gefärbt ist (Chromat oder Braunstein), setzt man Hydroxylaminhydrochlorid bis zur Entfärbung zu, gibt sie in einen 150 ml-Schütteltrichter, stellt das Volumen mit Wasser auf etwa 25 ml ein und fügt 25 ml 2 m Natriumacetatlösung hinzu. Für je 3 mg (oder Teile von 3 mg) Ni + Co wird 1 ml 2-Nitroso-1-naphthol-Lösung (1%ig in Aceton) zugegeben, 2 min gewartet und dann mit Benzol ausgeschüttelt. Tritt nach dem Reagenszusatz ein Niederschlag auf, so wird dieser vor der Benzolzugabe mit 20 ml Salzsäure in Lösung gebracht. Bei Verwenden von mehr als 20 ml Reagenslösung muß die organische Phase 2mal mit Salzsäure ausgeschüttelt werden, bevor sie mit Wasser gewaschen wird. Die Extinktion wird bei 530 nm gemessen, bei 365 nm stört der hohe Blindwert. — *Reinigen des 2-Nitroso-1-naphthols.* Man löst 7,5 g 2-Nitroso-1-naphthol in 300 ml 10%iger Natronlauge, erhitzt zum Sieden, filtriert und wäscht mit heißem Wasser. Nach dem Abkühlen neutralisiert man das Filtrat mit Salzsäure und gibt noch einen Überschuß von 2 ml zu. Man kühlt, filtriert ab und wäscht mit kaltem Wasser den Niederschlag aus. Das Reagens wird durch

Ausdrücken mit Filtrierpapier getrocknet. Bei Anwesenheit von 30—100 mg Ni (30 bis 100% Ni entsprechend) muß frisch gereinigtes Reagens verwendet werden; Reagens, das länger als 24 Std gealtert ist, kann nur für Mengen unter 30 mg Ni benutzt werden.

[1] Metallurgia (Manchester) **62**, 175—180 (1960). The British Cast Iron Research Association. — [2] Rooney, R. C.: Metallurgia (Manchester) **58**, 205 (1958); vgl. diese Z. **167**, 384 (1959). A. Stetter

Die Analyse hochreinen Nickels für die Halbleiterindustrie mit Verunreinigungen von 10^{-5}—10^{-7} % führt D. M. Švarc[1] spektrochemisch nach vorausgegangener Abtrennung der Hauptnickelmenge über die Gasphase (Carbonylverfahren) durch. Das Probegut wird in reaktionsfreudiger Form (durch mechanische Zerkleinerung gewonnenes Pulver oder im Wasserstoffstrom bei 300° C reduziertes

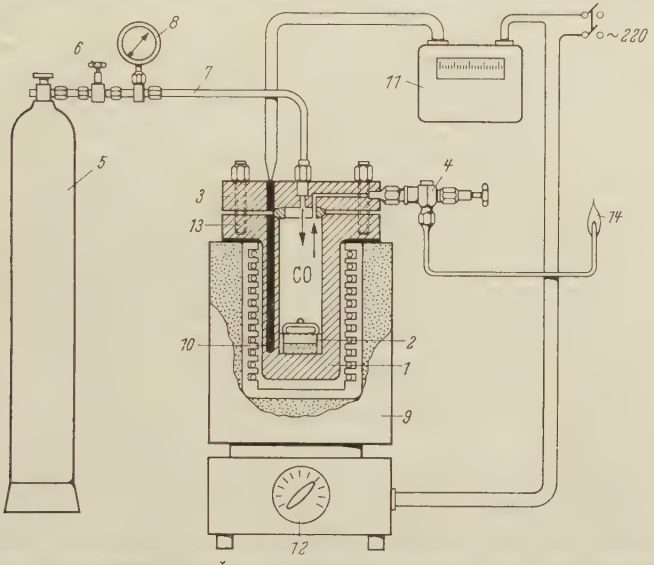


Abb. 1. Schema der Apparatur von Švarc zur Nickeluntersuchung nach dem Carbonylverfahren. *1* Autoklav; *2* Quarztiegel; *3* Verschluß des Autoklaven; *4, 6* Ventile; *5* CO-Flasche; *7* Druckrohr; *8* Manometer; *9* Ofen; *10* Thermoelement; *11* Regulierpyrometer; *12* Transformator; *13* Dichtungsring; *14* Austritt des Carbonyls

Nickeloxid) bei erhöhter Temperatur unter Druck mit Kohlenoxid in einer Anlage gemäß Abb. 1 umgesetzt. In den Autoklaven 1 (rostfreier Stahl, 200 at) wird der mit dem Probegut beschickte Quarztiegel 2 eingebracht. Der Tiegel ist mit einem Deckel, versehen mit Öffnungen für das Gas, bedeckt. Der Autoklav wird mit dem Stahldeckel 3, der mit einer Kohlenoxidflasche 5 verbunden ist, verschlossen. Nach Einstellung eines Arbeitsdruckes von 150 at wird Ventil 6 wieder geschlossen, der Autoklav in den Ofen gebracht und dort erhitzt. Die Carbonylbildungsreaktion beginnt, wird mit steigender Temperatur, während der Druck bis auf 200 at ansteigt, schneller, bis sie schließlich nach etwa 15 min durch die entgegengesetzte Carbonyldissoziation zum Stillstand kommt. Man öffnet dann gleichzeitig die Ventile 4 und 6 und zündet das austretende Carbonyl (Vorsicht!) an, hält die Temperatur durch ein automatisch regulierendes Pyrometer für 90 min auf 200 ± 5° C, den Druck auf 140—145 at. Nach dieser Zeit schließt man Ventil 6 und nimmt nach etwa 30 min nach völligem Druckausgleich den Tiegel aus dem Autoklaven heraus. (Gesamtversuchsdauer etwa 3 Std.) Der im Tiegel angereicherte Rückstand schwankt infolge

unvollständiger Nickelentfernung bei einem Ausgangsgewicht der Probe von 5 g zwischen 15 und 120 mg. Zum Ausgleich dieser Schwankungen wird reines Nickel-(II)-oxid zugesetzt und zusammen mit dem Rückstand in Salpetersäure gelöst, eingeengt, geglüht und als Nickel(II)-oxidpulver in Form von Preßlingen im Gleichstrombogen analysiert. Erfaßt werden die Elemente Bi, Cd, Sn, Sb, Pb, Zn, As, Cu, Mn, Co. Die Nachweisempfindlichkeiten schwanken zwischen $1 \cdot 10^{-7}$ und $1 \cdot 10^{-5}$%. Durch Vergleichsanalysen an Standardproben mit Verunreinigungen im Bereich von $1 \cdot 10^{-4}$ bis $3 \cdot 10^{-4}$% wurden dabei Minderbefunde an Cd, Sb und As festgestellt, wenn Nickeloxydul im Wasserstoffstrom reduziert wurde. Verf. nimmt an, daß das Anreicherungsverfahren auch auf andere reine Metalle der Eisengruppe mit Neigung zur Bildung flüchtiger Carbonylverbindungen angewandt werden kann.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 966—971 (1960) [Russisch]. Projektierungs- u. Forsch.-Inst. „Gipronikel" (UdSSR). S. Eckhard

Als schnelle geochemische Methode zur Bestimmung von Nickel (50—4000 ppm) empfehlen A. N. Chowdhury und B. Das Sarma[1] eine Extraktionsmethode, bei der das Nickel zuerst mit Dimethylglyoxim mit Benzol-Amylalkohol und dann wieder in eine stark alkalische wäßrige Lösung extrahiert wird, wobei eine weinrote Färbung entsteht. — *Durchführung.* Einige Gramme der *Bodenproben* bzw. *Laterite* werden durch ein 80 mesh-Stoffsieb (Holzrahmen und hölzernes Auffanggefäß) gesiebt. Von jeder Probe werden 0,1 g mit 0,5 g fein gepulvertem $KHSO_4$ in eine Eprouvette (16 × 150 mm, randlos, mit 10 ml-Meßmarke, Borosilicatglas; Eprouvettengestell aus Al für 20 Eprouvetten) gebracht und erst bis zur ruhigen Schmelze und dann bis zur dunklen Rotglut erhitzt. Die Schmelze wird durch Drehen an der Wandung verteilt und erkalten gelassen. Nach Zusatz von je 5 ml 1 n Salzsäure werden die Eprouvetten $^1/_2$ Std in kochendes Wasser gestellt, zur Marke aufgefüllt, geschüttelt und absetzen gelassen. Ein aliquoter Teil der Probe wird in einen 60 ml-Scheidetrichter überführt, mit 1 ml 10%iger Natriumcitratlösung, 2 ml 1%iger alkoholischer Dimethylglyoximlösung, 10 Tr. 10 n Ammoniak und 5 ml Benzol-Amylalkohol (4:1) versetzt und 1 min geschüttelt. Die untere wäßrige Schicht wird verworfen, die organische Phase mit 2mal 10 ml Waschlösung (950 ml Wasser + 50 ml Amylalkohol + 10 g NaCl) gewaschen. Intensive Gelbfärbung deutet auf sehr hohen Nickelgehalt; in diesem Fall muß ein kleinerer aliquoter Teil genommen werden. Nach Zusatz von 2 ml 15%iger KOH-Lösung und 2 ml Dimethylglyoximlösung wird 2 min geschüttelt. Die rot gefärbte wäßrige Phase wird in eine trockene Eprouvette abgelassen und mit einer Standardreihe mit 1, 2, 3, 4 und 5 µg Ni verglichen, die durch analoges Behandeln passender Mengen Standardlösung erhalten wurden. Die Färbung erreicht ihr Maximum nach etwa 10 min. Die Verff. vermerken, daß die Hydrogensulfatschmelze mit Ausnahme von schwer löslichen Nickelsilicaten praktisch alles in *Böden, Lateriten, Bauxit* und *Gesteinen* vorkommende Nickel erfaßt. In Gegenwart von Kupfer wird vor der Rückextraktion 2maliges Waschen mit verd. Ammoniak empfohlen. Mit etwas Übung können in einem 8stündigen Arbeitstag 30—40 Bestimmungen mit einer Genauigkeit von 20% ausgeführt werden.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 820—821 (1960). Chem., Geological Survey of India, Chowringhee Road, Calcutta (Indien). L. J. Ottendorfer

Zur Bestimmung von Spuren Quecksilber in Salzsole, Ätznatron oder in technischer Natronlauge verwenden W. Kemula, W. Brachaczek und A. Hulanicki[1] mit einigen Abänderungen das von W. L. Miller und L. E. Wachter[2] für die Hg-Bestimmung in Kupferlegierungen empfohlene Verfahren der Extraktionstitration mit Dithizon. Die Extraktionstitration wird am besten in schwach saurer Lösung (p_H 2) durchgeführt, wo für den Konzentrationsbereich von 1—15 µg Hg/50 ml Lösung eine gerade Proportionalität zwischen dem Verbrauch an Dithizonlösung und

dem Quecksilbergehalt besteht. Fe-, Co-, Ni-, Zn-, Bi-, Pb- und Mn-Ionen in Konzentrationen bis 10^{-2} m stören die Hg-Bestimmung nicht. Silberionen in Mengen über $5 \cdot 10^{-3}$ m/l sind ebenfalls ohne störenden Einfluß, wenn Cl^--Ionen in der Lösung in Konzentrationen von mehr als 0,5 m vorhanden sind. In Gegenwart von Cu^{2+}-Ionen (in Konzentrationen $> 10^{-2}$ m) erfolgt der Farbumschlag der Dithizonschicht bei Titrationsende nicht nach Grün, sondern nach Violett. In Salzsole oder festem Ätznatron kann die Titration des Quecksilbers ohne vorhergehende Trennungsoperationen erfolgen, in technischer Natronlauge muß das Quecksilber zunächst durch Destillation[2] isoliert werden. — *Ausführung.* a) Zur Quecksilberbestimmung in Salzsole oder in Ätznatron werden in einen 50 ml-Scheidetrichter 10 ml 0,01 n Salzsäure, 0,25 ml 20%ige wäßrige Hydroxylaminhydrochloridlösung, 0,2 ml reines Chloroform und die zu untersuchende Probe (etwa 2—10 μg Hg enthaltend) gut durchgemischt und darauf mit 0,001%iger Dithizonlösung in Chloroform (die ursprüngliche 0,02%ige Lösung des Reagenses wird unmittelbar vor dem Gebrauch auf das 20fache verdünnt) in kleinen Portionen titriert, die zum Titrationsende nicht mehr als 0,1 ml betragen sollen. Der Endpunkt ist erreicht, wenn die Chloroformschicht grün gefärbt bleibt. Die zur Auswertung dienende Eichkurve wird mit 1—7 ml $2 \cdot 10^{-4}$%iger $HgCl_2$-Standardlösung gewonnen (216 mg HgO werden in 0,1 n Salzsäure zu 1 l gelöst; vor Gebrauch wird mit Wasser im Verhältnis 1 : 100 verdünnt). Das Titrationsresultat wird der Eichungslinie entnommen. — b) Für die Quecksilberbestimmung in technischer Natronlauge werden 10 ml der zu analysierenden Probe (etwa 5—50 μg Hg enthaltend) nach Ansäuern mit 6 n Salzsäure in einem Destillationskolben unter Eintropfen von 5%iger Zinn(II)-chloridlösung rasch destilliert. Die Dämpfe werden in 10 ml 0,1 n Permanganatlösung (50 ml konz. Schwefelsäure im Liter enthaltend) absorbiert; die erhaltene Lösung wird nach Beendigung der Destillation zu 25 ml Endvolumen mit Wasser ergänzt. In 5 ml dieser Lösung erfolgt die Hg-Titration wie unter a), jedoch wird nicht 0,25 ml, sondern 1 ml 20%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung zugefügt. Die Standardabweichung ist bei beiden Bestimmungsarten nicht größer als 8%.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 215—218 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. anorg. Chem. Univ. Warszawa u. Inst. physik. Chem., Akad. Wiss., Warszawa (Polen). — [2] Analyt. Chemistry **22**, 1312 (1950); vgl. diese Z. **135**, 74 (1952).

M. Hřivnáč

Zur titrimetrischen Bestimmung oberflächenaktiver Substanzen auf Kalisalzen, z. B. langkettiger aliphatischer Amine wie *Stearylammoniumacetat* oder *Laurylammoniumchlorid* modifiziert G. Blümel[1] das Verfahren von H. Schwerdtner[2] mit Eosin als Indicator. Dazu werden 10 ml einer täglich frischen Aminlösung (10 μg Laurylammoniumchlorid/ml) genau auf p_H 4,7 gebracht, mit 1 ml frischer Indicatorlösung (1 mg Eosin in 10 ml Aceton + 90 ml Tetrachlorkohlenstoff + 0,5 g Citronensäure) versetzt und 30 sec geschüttelt. Die CCl_4-Phase färbt sich rosa. Anschließend wird mit 0,01%iger Natriumlaurylsulfatlösung möglichst momentan bis zur völligen Entfärbung titriert. Der p_H-Wert 4,7 muß exakt eingehalten werden (Glaselektrode mit Innenfüllung vom p_H 4,6 und Kalomelableitung). Neutralsalze wie KCl und NaCl bedingen konstant zu tiefe Werte. Der Fehler wird jedoch eingeeicht. Ähnliches gilt für $MgCl_2$. 30—300 μg oberflächenaktive Substanz sind auf $\pm$ 2,5% bestimmbar. Darunter steigt der Fehler bis $\pm$ 10% an. Der Zeitbedarf beträgt wenige Minuten. Anionenaktive Substanzen kann man analog mit kationenaktiven Titrationsmitteln bestimmen.

[1] Chem. Techn. **12**, 545—546 (1960). Zentrale Forsch.stelle f. d. Kaliindustrie, Sondershausen. — [2] Chem. Techn. **2**, 361 (1950); vgl. diese Z. **135**, 159 (1952).

E. Bankmann

Über die spektrophotometrische Bestimmung von Chlorophyll a und b sowie Phäophytin a und b in Pflanzenextrakten berichtet L. P. Vernon[1]. Das von J. P. Sweeney und M. Martin[2] beschriebene Verfahren wird so modifiziert, daß alle 4 Komponenten auf Grund ihrer spezifischen Absorptionen bei ausgewählten Wellenlängen in genau 80% Aceton enthaltenden Lösungen bestimmt werden können. Eine Selektivierung der Absorptionen wird dadurch vorgenommen, daß die Chlorophylle durch Oxalsäure in die entsprechenden Phäophytine übergeführt werden. In der Originalarbeit werden Gleichungen abgeleitet, um die einzelnen Chlorophylle und Phäophytine sowie Gesamtchlorophyll-, Gesamtphäophytin- und Restchlorophyllgehalte zu bestimmen.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1144—1150 (1960). Dep. Chem., Bligham Young Univ., Provo, Utah (USA). — [2] Food Res. **23**, 635 (1958). H. Garschagen

Die spektralanalytische Bestimmung von Germanium und Gallium in Kohlen kann nach A. N. Bronštejn, T. I. Sendulskaja und M. Ja. Špirt[1] in einem Konzentrationsbereich von 0,001—1% (bezogen auf das Aschegewicht) mit einem Fehler von 10—12% durchgeführt werden. Zur Stabilisierung der Verdampfungs- und Anregungsbedingungen dient Kohlepulver und NaCl (1:1) als Puffer, vermischt mit 0,1% SnO_2 als innerem Standard. Die zu untersuchende Kohle (Körnung $< 0{,}25$ mm) wird vor der Analyse durch 3stündiges Erhitzen im Muffelofen auf 600° C verascht. Die Vermischung mit der gleichen Gewichtsmenge Puffersubstanz wird unter Alkohol oder Aceton vorgenommen, etwa 20 mg der Mischung kommen in die Kohleelektroden. Angeregt wird im Wechselstrombogen mit 8 A Stromstärke, Belichtungsdauer 60 sec. Die analytischen Linien sind Ge 2651,18; Ga 2943,64 Å, die Vergleichslinien Sn 3034,12 und 2839,99 Å. Proben, die mehr als 0,1% Ge oder Ga enthalten, sind mit SiO_2 zu verdünnen.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 973—974 (1960) [Russisch]. Inst. f. brennbare Bodenschätze, Akad. Wiss. UdSSR. H.-J. Drewitz

Zur Untersuchung von Erdölprodukten verwenden E. G. Carlson, G. T. Paulissen, R. H. Hunt und M. J. O'Neal jr.[1] ein 60°-Massenspektrometer von 12″ Radius mit gekreuztem elektrischem und magnetischem Feld. Wenn die Elektroden des elektrischen Feldes auf 200° C gehalten werden, ist eine Betriebsdauer von über 20 Monaten möglich, ehe das Gerät gereinigt werden muß. Das Auflösungsvermögen ist im Bereich von 20—1000 Masseneinheiten bei 5% der Peakhöhe bis auf 1:2000 gesteigert. Dadurch können viele verschiedenartige Ionen gleicher Massenzahl getrennt und unterschieden werden. Die Spektren verschiedener sich überschneidender Kohlenwasserstofftypen sind für das genannte Instrument bis etwa zur Massenzahl 400 voneinander unterscheidbar. Bestimmte Linien-Dubletts wie die von Quecksilber, Kohlendioxid oder Argon erleichtern die Identifizierung. Schwefelhaltige Ionen können allerdings von nur kohlenwasserstoffhaltigen mit dem Gerät direkt nicht unterschieden werden, da der Massendefekt des Schwefels (0,0034 ME) zu gering ist. Man kann aber die Gegenwart von Schwefel in chromatographischen Fraktionen des Ausgangsmaterials feststellen. Die Verff. untersuchten u. a. *Thiophene in Gasölen, heterocyclische Verbb. aus katalytisch gekrackten texanischen Gasölen* und die *Zusammensetzung mikrokristalliner Wachse.*

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1489—1494 (1960). Houston Res. Lab., Shell Oil Co., Houston 1, Tex., (USA). J. Rasch

Eine röntgenfluorescenzspektrometrische Methode zur Bestimmung von Vanadium-, Eisen- und Nickelspuren in Öl haben C. W. Dwiggins jr. und H. N. Dunning[1] ausgearbeitet. Mit einem Norelco-Fluorescenzspektrometer mit

Geiger-Müller-Zähler bzw. Scintillationszähler und Differentialdiskriminator, Lithiumfluoridkristall, Machlett OEG-50-S-Röhre (45 kV, 40 Milliamp. bzw. 35 kV, 30 Milliamp. in Verbindung mit dem Scintillations- bzw. Geiger-Müller-Zähler) und Heliumlichtweg messen die Verff. nach der inneren Standardmethode die Intensitätsverhältnisse zwischen Eisen und Nickel zu Kobalt und Vanadium zu Chrom als Referenzelement. Kobalt und Chrom werden vorher als organische Verbindungen dem Öl in Konzentrationen von 104 und 197 ppm zugesetzt. Die Methode des inneren Standards ist wegen des variablen Massenabsorptionskoeffizienten bei den verschiedenen Ölen erforderlich, um genaue Ergebnisse zu erhalten. In einer vorangestellten theoretischen Überlegung zeigen die Verff. überdies eine einfache Methode zur experimentellen Bestimmung des Massenabsorptionskoeffizienten auf und geben eine kurze Formel an, nach der die Intensitäten der Analysenelemente korrigiert werden können, so daß unter Umständen auf innere Standards verzichtet werden kann. Zur Messung des Absorptionskoeffizienten benutzen die Verff. das Goniometer in Beugungsaufstellung mit einem Natriumchloridkristall, bringen eine Küvette mit dem Öl vor dem Röhrenfenster an und messen die geschwächte Cu-Kα-Strahlung. Hieraus und aus der Schwächung durch Cyclohexan, dessen Koeffizient bekannt ist, läßt sich der unbekannte Koeffizient bestimmen. Nach beiden Methoden erzielen die Verff. zufriedenstellende Ergebnisse.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1137—1141 (1960). Bureau of Mines, Petroleum Res. Center, Bartlesville, Okla. (USA). F. Rosendahl

Die Bestimmung der Zahl und Stellung von Substituenten am Benzolring von Substanzen, die in *Fraktionen der Petroleumdestillation* auftreten, nach Chodžaev und Ibrahimov[1] (Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung und selektiver Extraktion der gebildeten Benzolcarbonsäuren), unterliegt nach Untersuchungen von N. V. Ždanova und A. A. Michnovskaja[2] größeren Fehlern, da bei der Oxydation auch Oxalsäure entsteht, welche mitextrahiert wird.

[1] Chodžaev, T., u. A. P. Ibrahimov: Dokl. Akad. Nauk USSSR, Nr. 8, 17 (1955). — [2] Ž. anal. Chim. **15**, 353—354 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) H. Wunderlich

Die gaschromatographische Analyse und Identifizierung von hochsiedenden Collidin-Fraktionen gelang W. Funasaka und T. Kojima[1] durch Kombination mit der UV-Spektroskopie. Unter Verwendung der stationären Phasen Siliconöl DC 550, Polyäthylenglykol 1500 oder Diglycerin konnten in den zwischen 178 und 200° C siedenden Fraktionen von 17 nachgewiesenen Pyridinderivaten 11 identifiziert werden: *3,4-Lutidin*, *2,3,5-* und *2,4,5-Collidin*, *2-Methyl-5-äthylpyridin*, *2-Methyl-4-äthylpyridin*, *2,3-Cyclopentylpyridin* sowie 5 isomere Dimethylpyridine: *2,5-Dimethyl-6-äthylpyridin*, *2,4-Dimethyl-6-äthylpyridin*, *2,3-Dimethyl-6-äthylpyridin*, *2,6-Dimethyl-3-äthylpyridin* und *2,6-Dimethyl-4-äthylpyridin*.

[1] Jap. Analyst **9**, 741—747 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Dep. Ind. Chem., Fac. Engng. Kyoto Univ. (Japan). H. Garschagen

Eine quantitative Bestimmung von Brenzcatechin und dessen Derivaten in Phenolöl beschreiben E. Leibnitz, U. Behrens und H. Czech[1]. Die Probe wird zunächst an einer wasserhaltigen Cellulosesäule mit Tetrachlorkohlenstoff-Butanol als mobiler Phase aufgetrennt. In den ersten Fraktionen findet man verschiedene *Alkylbrenzcatechine*, dann folgen *Isohomobrenzcatechin* sowie *Homobrenzcatechin*. Als letzte Verbindung tritt *Brenzcatechin* heraus. Der Nachweis dieser Verbindungen erfolgt mit Eisentartrat bei p_H 8,1. — *Arbeitsweise*. Man läßt das Cellulosepulver zunächst 5 Tage in einem Exsiccator über Wasser stehen. Dann schlämmt man 25 g davon in 150 ml mobiler Phase (siehe unten) auf und bringt den

Brei in ein Chromatographierrohr (1 cm ⌀, 150 cm lang, aktive Säulenhöhe ~ 120 cm). Dann löst man die Probe in mobiler Phase (optimaler Gehalt an Brenzcatechin 30 mg), bringt die Lösung auf die Säule auf und entwickelt mit der mobilen Phase. Man sammelt Fraktionen von je 3 ml. Jede Fraktion wird in einen Schütteltrichter übergeführt, mit 2 ml Eisenreagens (siehe unten), 20 ml dest. Wasser und 10 ml Pufferlösung (siehe unten) versetzt und nach 3 min colorimetriert. — *Mobile Phase.* 97,5 Teile Tetrachlorkohlenstoff + 2,5 Teile n-Butanol + 100 Teile dest. Wasser werden geschüttelt. Die untere Schicht wird als mobile Phase benützt. - *Eisenreagens.* 0,45 g $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ + 1,25 g $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4\,H_2O$ + 250 ml dest. Wasser (48 Std haltbar). — *Pufferlösung.* 24 g $Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O$ + 1000 ml dest. Wasser.

[1] J. prakt. Chem. Reihe **4**, **11**, 73—81 (1960). Inst. f. Verfahrenstechnik d. org. Chemie, Leipzig. G. Kainz

Verunreinigungen in Tetrachlorkohlenstoff und in Benzol lassen sich nach K. Palm[1] infrarotspektroskopisch nachweisen und bestimmen. Über die Art der Verunreinigungen, die zu ihrem Nachweis benutzten Absorptionsbanden sowie deren Extinktionskoeffizienten und über die Nachweisgrenzen unterrichten Tab. 1 und 2.

Tabelle 1. *Verunreinigungen in Tetrachlorkohlenstoff*

Art	Absorptionsbande cm^{-1}	Extinktionskoeffizient bei 30° C cm^2/mol	Nachweisgrenze (3% Absorption) Mol/l
Gesätt. Kohlenwasserstoffe (Cyclohexan)	2930	$418 \cdot 10^3$	$0{,}21 \cdot 10^{-4}$
Schwefelkohlenstoff	2170	$1{,}58 \cdot 10^3$	$4{,}2 \cdot 10^{-4}$
Chloroform	3023	$4{,}92 \cdot 10^3$	$20 \cdot 10^{-4}$
Trichloräthylen	3087	$15{,}6 \cdot 10^3$	$6{,}1 \cdot 10^{-4}$
Wasser	3705	$28{,}4 \cdot 10^3$	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 2. *Verunreinigungen in Benzol*

Art	Absorptionsbande cm^{-1}	Extinktionskoeffizient bei 30° C cm^2/mol	Nachweisgrenze (3% Absorption) Mol/l
Thiophen	720	$188 \cdot 10^3$	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$
Toluol	730	$175 \cdot 10^3$	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$
Xylol	772	$68{,}4 \cdot 10^3$	$4{,}1 \cdot 10^{-3}$
Schwefelkohlenstoff	1523	$376 \cdot 10^3$	$0{,}73 \cdot 10^{-3}$
Cyclohexan	2922	$470 \cdot 10^3$	$0{,}60 \cdot 10^{-3}$
Methylcyclohexan	2918	$396 \cdot 10^3$	$0{,}69 \cdot 10^{-3}$

Die angegebenen Nachweisgrenzen wurden beim Tetrachlorkohlenstoff mit 2 cm Schichtdicke, beim Benzol mit 0,04 cm Schichtdicke ermittelt. In Tetrachlorkohlenstoff lassen sich die Verunreinigungen durch Einzelstrahlmessung bestimmen, da ihre Banden vom Spektrum der Grundsubstanz nicht in störender Weise überlagert werden. Beim Benzol sind zuverlässige Werte nur durch Zweistrahlmessungen mit Kompensation des Benzolspektrums zu erhalten. Dafür geeignetes, hochreines Benzol läßt sich nach einer vom Verf. angegebenen Vorschrift darstellen. Zur Aufnahme der Spektren verwendete der Verf. das Ultrarotspektralphotometer UR 10.

[1] Chem. Techn. **12**, 402—406 (1960). Inst. f. physikal. Chem., Univ. Jena. H. Hartkamp

Zur Kontrolle des Oxydationsprozesses von Isopropylbenzol zu Aceton und Phenol beschreiben M. A. Kovbuz, R. V. Kučer und E. M. Bugrova[1] ein chromatographisches Verfahren, bei dem sämtliche Oxydationsprodukte an Kieselgel adsorbiert werden, um nach Elution mit Petroläther das unveränderte i-Propylbenzol gewinnen und quantitativ bestimmen zu können. Die Chromatographiersäule enthält 30 g aktiviertes Kieselgel (Körnung 0,5—0,25 mm, 2 Std bei 160° C ausgeheizt). Als Eluierungsmittel dient aromatenfreier Petroläther (40—50° C), der im geschlossenen Kreislauf geführt wird, indem das Eluat in einen Destillierkolben fließt (Wasserbad von 60—70° C) und der Petrolätherdampf über einen Kühler direkt der Säule zugeführt wird. Zur Erhöhung der Destillationsgeschwindigkeit wird 1—2 l Luft/Std durch den Kolben geleitet. Bei einer Probemenge von 2,0 bis 2,5 g Oxydationsgemisch, gelöst in Petroläther, dauert die Elution 4—4,5 Std. Nach Abdestillieren des Petroläthers ($t < 70°$ C, sonst Substanzverluste) stimmt der Brechungsindex des zurückbleibenden Isopropylbenzols mit dem Literaturwert überein, es werden also andere adsorbierte Stoffe nicht mit ausgewaschen. Von den verschiedenen Oxydationsprodukten wird H_2O_2 in einer getrennten Probe jodometrisch bestimmt. Bei der Analyse von Gemischen bekannter Zusammensetzung (i-Propylbenzol, H_2O_2, Acetophenon, Phenol, Aceton, Dimethylphenylcarbinol) liegen die Fehler bei 1—1,5%, bezogen auf das Gewicht der Gesamteinwaage.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 816—817 (1960) [Russisch]. Staatl. Univ. Lvov (Lemberg). H.-J. Drewitz

Zur Analyse technischer Methylchlorphenoxyessigsäure verwenden F. Martin und M. Pallière[1] die säulenchromatographische Trennung auf Kieselgur (Celite C 22), das mit p_H 6-Puffer getränkt wurde (12 ml Puffer auf 20 g Kieselgur). Zur *Herstellung des Puffers* löst man 34 g Kaliumdihydrogenphosphat in 50 ml Wasser, gibt 89 ml 1 n Natronlauge und 300 ml Wasser hinzu, kontrolliert den p_H-Wert und verdünnt zu 1000 ml. Zur Elution verwenden die Verff. nacheinander a) eine Äther-Cyclohexanmischung (50:50), b) Äther, c) Äther mit 5 Vol-% tert. Amylalkohol und d) Äther mit 8 Vol-% tert. Amylalkohol. Die Elutionsmittel werden vor der Anwendung mit Pufferlösung geschüttelt (25 ml Puffer je Liter Lösungsmittel) und dann filtriert. Das Elutionsmittel *a* wird zum Einschlämmen der Säulenfüllung (Füllhöhe 55—60 cm, Säulendurchmesser 10—11 mm) und zum Auflösen des Probenmaterials (0,7 g/100 ml) verwendet. — *Verfahren.* Man gibt 1 ml der Probenlösung auf die vorbereitete Säule und wäscht die Substanz mit 1 ml der Mischung *a* in die Säule ein. Anschließend eluiert man mit der gleichen Mischung (etwa 125 ml) bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 45 ml/Std bis zum vollständigen Durchgang der 1. Fraktion (Methyldichlorphenoxyessigsäure). Danach eluiert man mit der Lösung *b* (etwa 100 ml) die 2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure, danach mit der Mischung *c* die 2-Methyl-6-chlorphenoxyessigsäure und zuletzt mit der Mischung *d* die Methylphenoxyessigsäure. Das Eluat wird in Fraktionen von 4—5 ml in Gefäßen gesammelt, die zuvor mit je 4 ml Wasser und je 3 Tr. einer 0,4%igen wäßrigen, neutralen Lösung von Bromthymolblau beschickt wurden. Die einzelnen Fraktionen werden unter Durchblasen CO_2-freier Luft und unter lebhafter Rührung (Magnetrührer) mit 0,05 n Natronlauge bis zum Umschlag nach Blau titriert. Die prozentuale Verteilung der Bestandteile ergibt sich aus der Einwaage P und den für die 4 Komponenten verbrauchten Laugenmengen N_1, N_2, N_3 und N_4 in folgender Weise: Prozent 2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure $= 10{,}03 \cdot N_2/P$; Prozent 2-Methyl-6-chlorphenoxyessigsäure $= 10{,}03 \cdot N_3/P$; Prozent Dichlorphenoxyessigsäure $= 11{,}7 \cdot N_1/P$; Prozent Methylphenoxyessigsäure $= 8{,}3 \cdot N_4/P$. Zur Kontrolle titriert man eine ungetrennte Probe. Das Verfahren

erlaubt die Bestimmung der Hauptkomponente 2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure mit einem relativen Fehler von $\pm$ 2%, die der Nebenbestandteile je nach Gehalt mit relativen Fehlern von $\pm$ 10% oder mehr.

[1] Bull. Soc. chim. France **1960**, 375—377. Soc. Usines Chim. Rhône-Poulenc, Lab. Rech. Analyt. (Frankreich). H. HARTKAMP

Noch 0,1 ppm Chloridionen in Äthylenglykol lassen sich nach R. B. LEBLANC und R. T. MCFADDEN[1] durch Messung des p_{Cl}-Wertes mit dem Elektrodenpaar Silber/Silberchlorid- und gesätt. Kalomelelektrode bestimmen. Man verwendet zu den Messungen ein p_H-Meter, das man zu diesem Zweck mit chloridhaltiger Äthylenglykollösung eicht. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit der Lösung werden je 100 ml 5 Tr. 3 m KNO_3-Lösung zugesetzt. An sonst üblichen Verunreinigungen des Gefrierschutzmittels beeinflussen 30 ppm Aldehyd, 10 ppm Säure und 0,5 ppm Eisen das Elektrodenpotential nicht; diese Substanzen kommen jedoch meist nur in Konzentrationen von 15, 1—2 bzw. 0,02 ppm vor. Mengen von 1 ppm Eisen als Eisen(III)-sulfat geben einen Effekt von —0,1 ppm Chlorid.

[1] Talanta (London) **5**, 78—80 (1960). Dow Chem. Co., Freeport, Tex. (USA). KLAUS BRODERSEN

Zur Bestimmung von frei vorliegenden Polyäthylenglykolen in kationischen Äthylenoxidkondensaten wird nach J. V. KILHEFFER jr. und E. JUNGERMANN[1] eine Suspension des oberflächenaktiven Stoffes 15 min mit dem Kationenaustauscher Dowex 50 W-X 4 bzw. einem Gemisch von Dowex 50 W-X 4 und dem Anionenaustauscher Amberlite IRA-400 geschüttelt und dann filtriert. Hierbei werden die kationenaktiven Amine (mit dem Gemisch auch die quarternären Verbindungen) zurückgehalten, während im Filtrat die Glykole durch Oxydation mit Kaliumdichromatlösung maßanalytisch betsimmt werden können. Ebenfalls kann eine Bestimmung der Hydroxylgruppe nach den Angaben von E. J. HILLENBRAND[2] vorgenommen werden.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1178—1180 (1960). Armour Industrial Chem. Co., Chicago 9, Ill.(USA). — [2] CURME, G. O., u. F. JOHNSTON: Glycols, Reinhold, New York 1952, S. 343—344. H. GARSCHAGEN

Die Bestimmung der Säure- und Verseifungszahl von Wachsen nach der DFG-Methode M IV 2[1] läßt sich nach W. HESSLER und H. MARSEN[2] wesentlich verbessern, wenn an Stelle der Farbindicatoren Fluorescenzindicatoren verwendet werden, deren Strahlung in einem Photometer in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge Maßlösung gemessen wird. Als Fluorescenzindicatoren eignen sich besonders *β-Methylumbelliferon*, ferner α- und *β-Naphthol* sowie *β-Naphthol-6-sulfonsaures Natrium*. Mit allen 4 Indicatoren findet man auch bei sehr stark gefärbten Wachsen praktisch den gleichen Äquivalenzpunkt. Die neue Methode kann auch für andere dunkel gefärbte Stoffe, z. B. *Harze, Peche, Asphalte, Bitumina* und dergleichen mit Erfolg angewendet werden. — *Arbeitsweise.* 0,5—1 g Wachs werden in 100 ml Xylol-Alkohol (Äthanol oder Isopropanol) (1:1) gelöst und mit 1 ml 1%iger äthanolischer Fluorescenzindicatorlösung versetzt. Die Bestimmung der Säurezahl erfolgt mit 0,5 oder 0,1 n methanolischer Kalilauge. Für die Verseifungszahl wird 0,5 n methanolische Lauge verwendet und mit 0,5 n Salzsäure zurücktitriert. Als Titrationsgefäße werden Vierkantflaschen aus Jenaer Glas verwendet, die mit einem mechanischen Rührwerk versehen sind und durch ein kragenförmig um sie gelegtes Band elektrisch beheizt werden. — Die Fluorescenzstrahlung wird mit einer Analysenlampe (Modell S 81 PL 327 der Quarzlampen-Gesellschaft Hanau) angeregt. Die Lampe ist mit einem UV-Schwarzfilter ausgerüstet, das vorwiegend die 365 nm Hg-Linie hindurchtreten

läßt. Die Anregung durch dieses Licht erlaubt den Einsatz von aromatischen Lösungsmitteln und die Verwendung von Glasgefäßen. Für die Messung des Fluorescenz-Lichtes werden Teile des Zeiss'schen Spektralphotometers PMQ II benutzt, und zwar der Monochromator, der Empfänger (Photomultiplier) und das Anzeigegerät mit dem Verstärker. Das Titriergefäß wird etwas schräg vor den Eintrittsspalt des Monochromators gestellt, so daß das Erregerlicht streifend auf die vor dem Spalt befindliche Fläche auffallen kann. In dieser Stellung gelangt am meisten Fluorescenz-Licht in den Monochromator. Bei leicht oder nicht gefärbten Substanzen kann das Gefäß parallel zum Spalt angeordnet werden. Zur Bestimmung der Säure- und Verseifungszahl wird die Titrationskurve (Farbänderungskurve), d. h. Milliliter Titrationslösung gegen Fluorescenz-Intensität aufgenommen. Der Monochromator wird dabei auf die Wellenlänge des Fluorescenz-Maximums des betreffenden Indicators eingestellt. Der unterschiedlichen Stärke der Fluorescenzstrahlung wird durch verschiedene Spalteinstellungen Rechnung getragen. Der Spalt wird so weit geöffnet, daß ein günstiger Meßbereich erhalten wird.

[1] Fette u. Seifen **62**, 579—584 (1960). — [2] DGF-Einheitsmethoden, Wiss.Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1950, Abt. M. H. Garschagen

Die Bestimmung von O-Äthyl-O-p-nitrophenylbenzolthiophosphonat (ÄPN) kann nach S. Sato[1] nach papierchromatographischer Abtrennung auf dickem Filterkarton (Toyo-Roshi Nr. 24 für Ölfilterpressen) vorgenommen werden. Das Papier wird mit Methanol-Äthylenchlorhydrin (1:1) imprägniert, als Laufmittel dient n-Hexan. Es können bis zu 500 mg Substanz auf einmal chromatographiert werden. Der ÄPN-Fleck wird unter der UV-Lampe identifiziert.

[1] Jap. Analyst **9**, 471—475 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Dep. Agric. Chem., Fac. Agricult., Univ. Tokyo (Japan). Margot Zimmermann

---

4. Analyse von biologischem Material

Über die Bestimmung von Natrium und Kalium im Serum mit der Atomabsorptionsspektroskopie berichtet J. B. Willis[1]. Das von A. Walsh[2] sowie B. J. Russel, J. P. Shelton und A. Walsh[3] angegebene Verfahren läßt sich zur Natrium- und Kaliumbestimmung in weniger als 0,1 ml Serum anwenden, wenn man gewisse Versuchsbedingungen einhält, die im Original eingesehen werden mögen. Die Ergebnisse stimmen mit denen der Flammenphotometrie gut überein. Eine Zeitersparnis ist mit dem Verfahren nicht verbunden. Für Calcium und Magnesium sind schon früher[4] gleiche Untersuchungen durchgeführt worden.

[1] Spectrochim. Acta **16**, 551—558 (1960). Div. Chem. Physics, CSIRO, Chem. Res. Labs., Melbourne (Australien). — [2] Spectrochim. Acta **7**, 108 (1955). — [3] Spectrochim. Acta **8**, 317 (1957). — [4] Willis, J. B.: Spectrochim. Acta **16**, 259, 273 (1960); vgl. diese Z. **180**, 138 (1961). E. Müller, Würzburg

Über die komplexometrische Bestimmung des Kaliums in den Erythrocyten berichten W. Herbinger und W. Hubmayer[1]. Man zentrifugiert 2—3 ml Heparinblut 5 min mit 3000 U/min und entnimmt mit einer Capillare 0,1 ml Erythrocyten. Man überführt diese quantitativ (mehrmals aufsaugen und ausblasen) in ein Reagensglas, das 1,9 ml Wasser enthält, setzt 1 ml 5%ige Trichloressigsäure zu und filtriert nach 2—3 min durch ein Blaubandfilter. 1 ml des Filtrates versetzt man mit 2 ml Fällungsreagens (siehe unten), schwenkt bis zum Verschwinden der Schlieren um, läßt 5 min bei Zimmertemperatur stehen und zentrifugiert 5 min bei 3000 U/min.

Man dekantiert die überstehende Flüssigkeit ab, wäscht den Niederschlag 3 mal mit je 5 ml Wasser und löst ihn in 3 Tr. konz. Schwefelsäure (unter Umständen kurz erhitzen). Man setzt vorsichtig 3 ml Wasser zu und überführt die Lösung, die klar und farblos sein soll, quantitativ in einen 50 ml-Weithalskolben. Dazu gibt man 7 ml 0,001 m ÄDTA-Lösung (0,3721 g/1 l Wasser), versetzt mit 12 Tr. Ammoniak (D 0,91), gibt eine Spatelspitze Eriochromschwarz T zu (1:100 mit Kochsalz verrieben) und titriert mit 0,001 m Zinksulfatlösung (0,28755 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$/1 l Wasser) bis zum Umschlag nach Violett. Der Kaliumgehalt errechnet sich nach der Formel mval K/l = (ml ÄDTA — ml Zinksulfat) · 60. — *Fällungsreagens.* a) Man löst 5,0 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ und 2,5 ml Eisessig in 10 ml Wasser. b) Man löst 24,0 g Natriumnitrit in 36 ml Wasser und filtriert. Man gibt b) tropfenweise unter Eiskühlung zu a) und saugt zur Entfernung der Stickoxide bei Zimmertemperatur 1—2 Std Luft durch die Lösung. Man filtriert und bewahrt die Lösung vor Licht geschützt im Eisschrank auf.

[1] Klin. Wschr. **38**, 1064—1065 (1960). Allg. öffentl. Krankenhaus, Linz/Donau (Österreich). URSULA BAUMANN

Magnesium in Serum, Vollblut, Erythrocyten und Harn bestimmen E. SCHMID und M. SEIBOLD[1] colorimetrisch mit Titangelb bei Mengen von 10—50 μg in 1—2 ml. — *Ausführung.* 2 ml *Serum* mit 6 ml Wasser (1 ml *Vollblut* oder *Erythrocytenbrei* mit 7 ml Wasser) werden mit 2 ml 20%iger Trichloressigsäure enteiweißt. Vor der Enteiweißung des *Harns* werden 10 ml desselben mit 0,6 g Kohle versetzt, geschüttelt und filtriert. Alkalischer Harn ist vor der Verarbeitung anzusäuern. — Man zentrifugiert scharf, bringt 5 ml des enteiweißten Substrates in einen 25 ml-Meßkolben und läßt 2 Std bei 100° C im Trockenschrank stehen. Nach Abkühlen werden 2 ml 1%ige Calciumchloridlösung (zur Verstärkung der Farbintensität) 5 ml 1%iger Polyvinylalkohol (Schutzkolloid) und 1 Tr. gesättigter, alkoholischer Methylrotlösung zugefügt. Mit 0,4 n Natronlauge wird bis zum Umschlag nach Gelb titriert. Anschließend versetzt man mit 2 ml 0,4%iger Titangelblösung (nicht älter als 2 Wochen, im Dunkeln aufbewahren!), 5 ml 2 n Natronlauge (schnelle Zugabe!) und füllt mit Wasser auf 25 ml auf. Bei 5 cm Schichtdicke und Filter S 55 E wird am Elko III gegen einen in gleicher Weise vorbereiteten Leerwert gemessen. — Die Reproduzierbarkeit der Methode beträgt bei Magnesiumbestimmungen im Serum ± 1,8%, im Vollblut ± 3,2% und im Harn ± 0,8%.

[1] Klin. Wschr. **38**, 947—948 (1960). I. Med. Klinik, Univ. München.
ANNEMARIE HOLLSTEIN

Zur Bestimmung von Magnesium und Calcium im Urin mit ÄDTA empfiehlt H. WOLFF[1] folgende *Arbeitsweise.* Man neutralisiert 5 ml Urin mit 3 n Ammoniak gegen Methylrot, setzt 2 ml 2%ige Ammoniumoxalatlösung zu und säuert nach 6 Std tropfenweise mit 10%iger Essigsäure an. Man rührt um und zentrifugiert den Calciumoxalatniederschlag nach 10 min bei 5000 U/min ab. Die überstehende Lösung überführt man quantitativ in ein Erlenmeyer-Kölbchen, setzt 3 ml 0,01 n ÄDTA-Lösung, 2 ml Pufferlösung (siehe unten) und eine Spatelspitze Indicator (0,1 g Eriochromschwarz T mit 20 g Kochsalz verrieben) zu und titriert mit 0,01 m Calciumchloridlösung bis zum Umschlag der grünen Lösung nach Schmutziggelb. Der *Magnesiumgehalt* errechnet sich nach der Formel (ml ÄDTA — ml $CaCl_2$) · 4,86 = mg-% Mg. Zur *Calciumbestimmung* löst man den Oxalatniederschlag (siehe oben) in 1 ml 1 n Salzsäure, spült ihn quantitativ in ein Erlenmeyer-Kölbchen, gibt 5 ml 0,01 m ÄDTA-Lösung, 3 ml Puffer (siehe unten) und 1 ml 0,2%ige Magnesiumkomplexonatlösung (Merck) zu und titriert mit 0,01 m Calciumchloridlösung gegen Eriochromschwarz T (siehe oben) bis zum Umschlag von Blau nach Rot. Der Calciumgehalt errechnet sich nach der Formel (ml ÄDTA — ml CaCl)

· 8 = mg-% Ca. — *Pufferlösung.* Man löst 54 g Ammoniumchlorid und 350 g konzentriertes Ammoniak zu 1 l Wasser.

[1] Röntgen- u. Lab.-Prax. **13**, L 160—L 163 (1960). Wiss. Labor., Karl-Marx-Univ., Leipzig. URSULA BAUMANN

Zur Bestimmung von 20—400 μmg Sulfat in 10 μl-Proben biologischen Materials hat B. SPENCER[1] seine früher beschriebene *spektralphotometrische Methode*[2] vereinfacht und verbessert. Man fällt wie üblich[2] das Benzidinsulfat aus, verzichtet jedoch auf Diazotierung und Kupplung und photometriert den Benzidinüberschuß direkt durch Messung bei 248 nm. Auch höhere SO_4^{2-}-Konzentrationen in 100 μl-Proben lassen sich so bestimmen. — Auch die *Bariumchloranilat-Methode*[3] läßt sich für 0,25—2,5 oder 2,5—25 μg Sulfat in 10 μl-Proben anwendbar machen. — Im Original sind die Ausführungen und Anwendungen dieser Ultramikromethoden beschrieben.

[1] Biochemic. J. **75**, 435—440 (1960). Dep. Biochem., Univ. Wales, Cardiff (England). — [2] DODGSON, K. S., u. B. SPENCER: Biochemic. J. **55**, 436 (1953). — [3] BERTOLACINI, R. J., u. J. E. BARNEY II: Analyt. Chemistry **29**, 281 (1957); vgl. diese Z. **158**, 292 (1957). KLAUS BRODERSEN

Zur röntgenfluorescenzspektrometrischen Chlor- und Schwefelbestimmung in Serum geben S. NATELSON und B. SHEID[1] die *Serumproben* auf einen langen Filterpapierstreifen (Whatman Nr. 40), der durch eine spezielle Anordnung durch den Probenhalter des Spektrometers durchgezogen wird. Das Goniometer ist auf den Winkel des gesuchten Elementes eingestellt, und mit dem Schreiber wird die Intensität registriert. Wesentlich für die Genauigkeit der so ausgeführten Analysen ist, daß die verschiedenen auf dem Papierstreifen aufgereihten „Probenflecken" Agometrisch vergleichbar den Probenhalter durchlaufen. Um das zu gewährleisten wird der Filterpapierstreifen vor der Aufgabe der Proben in einer eigens entworfenen Anordnung derart präpariert, daß in äquidistanten Abständen gleich große kreisförmige Wachsflächen aufgebracht werden, die exakt in der Mitte des Streifens liegen. Auf diese Flächen werden vor der Analyse die Proben aufgebracht und eingetrocknet. Zur Analyse werden Probenmengen von 5—25 μl benötigt. Die Verff. geben an, daß die Empfindlichkeit bei Verwendung eines Natriumchloridkristalls 4 mal so hoch ist wie mit einem Äthylendiaminditartrat(EDDT)-Kristall. Die Verff. untersuchen, inwieweit der Gesamtschwefelgehalt des Serums dem Proteingehalt proportional ist. Dabei stellen sie fest, daß bei pathologischem Serum Abweichungen dieses Verhältnisses auftreten.

In einer weiteren Mitteilung benutzen S. NATELSON und B. SHEID[2] die röntgenfluorescenzspektrometrische Schwefelbestimmung in Verbindung mit einer papierelektrophoretischen Trennung der einzelnen Proteinfraktionen menschlichen Serums zur *Aufklärung der Schwefelverteilung in diesen Fraktionen.* Die in der vorangegangenen Arbeit (siehe oben) beschriebene Spektrometeranordnung mit kontinuierlicher Probenbeschickung wird dazu verwendet. Bei gesunden Patienten finden die Verff. einen Gesamtschwefelgehalt von 98 mg/100 ml Serum. Davon sind 69,3% in der Albuminfraktion enthalten. In der α_1-, α_2-, β- und γ-Globulinfraktion sind 4,2, 9,5, 9,5 und 7,5% des Gesamtschwefels enthalten. Der Schwefelgehalt in Gramm/100 g Protein fällt von 1,74 für Albumin bis 0,67 für γ-Globulin ab. In Krankheitsfällen verändern sich die Verhältnisse der Proteinfraktionen untereinander und ebenso der Schwefelgehalt der einzelnen Fraktionen. Die Verff. glauben, daß die röntgenfluorescenzspektrophotometrische Bestimmung der Schwefelverteilung eine Hilfe für die Krankheitsdiagnose ist.

[1] Clin. Chemistry **6**, 299—313 (1960). The Roosevelt Hosp. New York 19 and Brooklyn College, Brooklyn, N. Y. (USA). — [2] Clin. Chemistry **6**, 314—326 (1960). F. ROSENDAHL

Für die colorimetrische Mikrobestimmung des Eisens, besonders in *biologischen Flüssigkeiten* verwenden M.-A. Papafil und A. Kleinştein[1] die Reaktion von Eisen(III)-ionen mit o-Phenylendiamin bei p_H 1—2,2, wobei je nach der Konzentration an Eisen gelbe (0,01 μg Fe/ml), orange (1,7 μg) oder rote Lösungen (15 μg) erhalten werden. Als Reagenslösung dient eine mit konz. Salzsäure versetzte 0,1—0,005 m Lösung von o-Phenylendiamin in Alkohol, die bis zu 24 Std beständig ist. Die Farbe ist nach 30 min voll entwickelt und bleibt dann mindestens 3 Std konstant. Das Maximum der Extinktion liegt bei 465 nm (Blaufilter). Mit Lösungen bekannten Gehalts wird eine Eichkurve aufgenommen. 0,01 μg Fe/ml können noch erfaßt werden. Na, K, Ca, Mg, Al, Zn, Cd, Cu, Hg, Mn, Co, Ni, Pb und Cr stören auch bei großem Überschuß nicht.

[1] An. sti. Univ., Iaşi, N.S., Sect. 1, **5**, 141—147 (1959). Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi (Rumänien). G. Denk

Über den Nachweis einiger Amine im Harn berichten J. Ratcliffe und P. Smith[1]. Die gebundenen Amine setzen Verff. durch 15 min dauernde Hydrolyse bei p_H 1 am Rückflußkühler frei, stellen auf p_H 7 ein, chromatographieren das Filtrat an Dowex 50 (Na^+-Form) und eluieren die Amine mit 3 n Ammoniak. Das Eluat wird eingedampft (wenn das Ammoniak verschwunden ist, wird mit Essigsäure angesäuert) und der Rückstand mit 5 ml Aceton + 0,5 ml Äthanol gelöst. Es folgt zweidimensionale aufsteigende Papierchromatographie [erste Richtung: n-Butanol-17%ige Ammoniaklösung (4:1) auf Whatman-Papier Nr. 20 oder n-Butanol-12%ige Methylaminlösung (4:1) auf Whatman-Papier Nr. 1, zweite Richtung: n-Butanol-Essigsäure-Wasser (4:1:1)]. In normalen und pathologischen Harnen ließen sich *Metanephrin, Normetanephrin, Monohydroxy-* und *4-Hydroxy-3-methoxyphenyläthanolamin* nachweisen. Vielleicht sind auch 4-Hydroxyphenyläthanolamin (Octopamin und das entsprechende N-Methylhomologe (Synephrin, p-Sympatol) vorhanden. Außerdem sind noch 6—12 andere, nicht identifizierte Substanzen vorhanden, die eine positive Diazoreaktion geben und vielleicht Imidazolderivate sind.

[1] Chem. and Ind. **1960**, 1159. R.A.F. Inst. Aviation Med., Farnborough, Hants. (England). E. Müller, Würzburg

Nachweis und Bestimmung von Äthylendiamintetraessigsäure (ÄDTE) und ihrer Derivate in Mengen von 0,5 μg bis 10 mg/ml beschreiben Y. Lembrez, J. Storck und B. Terlain[1] am Beispiel des *Weins*, des *Harns* und des *Blutes*. Zur Entfernung färbender Stoffe wird Polyvidon empfohlen, da Aktivkohle auch deutliche Mengen ÄDTA adsorbiert. Die Deproteinierung erfolgt mit 10%iger Trichloressigsäure. Störende Ionen können mit Bariumchlorid in ammoniakalischer Lösung bei p_H 10 als Hydroxide oder schwer lösliche Bariumsalze ausgefällt werden. ÄDTA bleibt als Bariumchelat in Lösung. Die saure Probelösung kann aber auch über einen Ionenaustauscher, z. B. Permutit 50, gegeben werden, wobei ÄDTA zurückgehalten wird. Beim Eluieren mit 1 n Ammoniak wird es als erstes wieder gelöst. Der Nachweis in der gereinigten Lösung kann mit einer Mischung aus 1 ml 0,01 m Eisen(III)-salzlösung, 1 ml 0,6%iger Kobaltnitratlösung und 2 g NH_4SCN in 100 ml Aceton erfolgen. Einige Tropfen der Probelösung werden auf Filtrierpapier gebracht und vorsichtig eingetrocknet. Nach Zugabe des Reagenses erscheint je nach der Konzentration an ÄDTA eine blaue, grüne oder gelbe Färbung, mit der noch 0,5 μg ÄDTA/ml erfaßt werden können. Der Nachweis kann auch papierchromatographisch mit 8 ml n-Butanol, 3 ml 95%igem Alkohol und 10 ml Wasser als Laufmittel erfolgen. — Zur quantitativen Bestimmung von mehr als 10 μg/ml wird ÄDTA mit Wismutnitratlösung (siehe unten) bei p_H 1,6 komplex gebunden. Der Überschuß an Bi^{3+}

wird dann mit 0,005 m ÄDTA-Lösung gegen Thioharnstoff als Indicator zurücktitriert. Die Bestimmung kann auch colorimetrisch mit diesen Reagentien bei 420/460 nm erfolgen, wobei mit bekannten Mengen ÄDTA eine Eichkurve aufgestellt wird. In gleicher Weise kann die colorimetrische Bestimmung bei 480 nm mit einer 0,01 m Eisen(III)-sulfatlösung bei p_H 2,4 nach Extraktion mit Isoamylalkohol vorgenommen werden. — *Wismutnitratlösung.* 0,05 m an Bismutylnitrat + 60 ml Salpetersäure [D 1,38] im Liter; zur Titration auf das 10fache verdünnt.

[1] Ann. pharmac. franç. **18**, 285—294 (1960). Centre de Transfusion-Réanimation de l'Armée, Clamart (Frankreich). G. Denk

Aminosäuren. *Über die Empfindlichkeit des Fluorescenztestes auf Aminosäuren* berichten J. Opieńska-Blauth, M. Sanecka und M. Chareziński[1]. Der Fluorescenztest hat den Vorteil, daß dasselbe Chromatogramm anschließend eluiert werden kann. Beim Nachweis von Aminosäuren auf Papierchromatogrammen ist die Ninhydrinreaktion in den meisten Fällen empfindlicher als die normale Fluorescenz. Man kann die *Empfindlichkeit der Fluorescenzreaktion* aber mit Ausnahme von Asparagin, Lysin und Tryptophan auf das rund 10fache steigern, wenn man das Papier vorher mit einer 0,01%igen Lösung von *Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat* behandelt. Die Papiere müssen außerdem nach der Entwicklung der Chromatogramme 10 min auf 110—120° C erhitzt werden. Zur Anregung benutzt man Licht von 2537 Å. Die Untersuchungen zur Ermittlung dieser optimalen Bedingungen sind mit mehreren Tabellen belegt. Auch der Isatintest ist bei den Versuchen mit herangezogen. Im enteiweißten Blut und entsalzten Harn ($\sim$ 100 μl) lassen sich die Aminosäuren erst durch Fluorescenz und anschließend mit Ninhydrin identifizieren.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 415—424 (1960). Biochem. Dep., Med. Akad., Lublin (Polen). E. Müller, Würzburg

Zur Identifizierung von Aminosäuren auf Papierchromatogrammen wird in einer anonymen Mitteilung[1] (Abk. P. A. S.) die von E. A. Moffat und R. I. Lytle[2] beschriebene eindimensionale Methode und das Besprühen mit Ninhydrin-Kupfernitrat empfohlen. Mit diesem Reagens sind auf Grund der charakteristischen Färbungen auch bei unvollkommen getrennten Aminosäuren qualitative Zusagen möglich, die sonst nur mit Hilfe der langwierigen zweidimensionalen Chromatographie gemacht werden können.

[1] Chem. Weekbl. **56**, 471 (1960) [Holländisch]. — [2] Analyt. Chemistry **31**, 926 (1959); vgl. diese Z. **173**, 346 (1960). H. Garschagen

Über die vollautomatische quantitative Aminosäurebestimmung berichtet G. Braunitzer[1]. Das von S. Moore und W. H. Stein[2] beschriebene chromatographische Verfahren wurde im Laufe der letzten 10 Jahre immer mehr verbessert, so daß heute die Analyse eines *Proteinhydrolysates* in 24 Std durchgeführt werden kann. Die wichtigsten im Handel befindlichen Apparaturen werden vom Verf. beschrieben.

[1] Angew. Chem. **72**, 485—489 (1960). Max-Planck-Inst. f. Biochem., München. — [2] J. biol. Chemistry **176**, 337 (1948); vgl. diese Z. **136**, 438 (1952). H. Garschagen

Für die potentiometrische Titration von Aminosäuren oder der NH_2-Gruppen in Peptiden und Proteinen in nichtwäßrigem Medium mit 0,1 n Perchlorsäure gibt M. Vigneron[1] folgende *Beispiele.* I. *Einstellung der 0,1 n Perchlorsäure.* Man verdünnt 15,50 g 70%ige $HClO_4$-Lösung mit konz. Essigsäure auf 980 ml, fügt 20 ml

Acetanhydrid zu und läßt die Lösung 24 Std lang stehen. Dann löst man etwa 0,25 g (genau gewogen = E) bei 60° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes Kaliumhydrogenphthalat in 40 ml Essigsäure und titriert unter Verwendung einer „Zéromatic Beckmann" mit Glaselektrode und Kalomel-KCl-Bezugselektrode bei Normaltemperatur. Der Säureverbrauch (V) soll etwa 11,75 ± 0,05 ml betragen. Zur Berechnung der Normalität (f) dient die Formel $f = 10 \cdot E\ (\text{mg})/V \cdot 204{,}22$. — II. *Methionin.* Man löst hiervon etwa 0,21 g (genau gewogen) der bei 60° C gewichtskonstant getrockneten Substanz in 1 ml Ameisensäure, gibt 40 ml Essigsäure zu und titriert wie beschrieben. 1 ml 0,1 n Perchlorsäure entspricht 14,92 mg Methionin. — III. *Arginin.* Man löst etwa 0,11 g (genau gewogen) der bei 50° C getrockneten Substanz in 40 ml Essigsäure und verfährt wie vorher. 1 ml 0,1 n Perchlorsäure entspricht 8,707 mg Arginin. Auf analoge Weise titriert entspricht 1 ml 0,1 n Perchlorsäure: 13,117 mg *Leucin* bzw. *Isoleucin*, 16,519 mg *Phenylalanin*, 11,912 mg *Threonin*, 20,422 mg *Tryptophan*, 11,715 mg *Valin*, 7,507 mg *Glykokoll*, 10,509 mg *Serin*, 18,119 mg *Tyrosin*, 13,310 mg *Asparaginsäure*, 14,713 mg *Glutaminsäure*. Die in Essigsäure schwerlöslichen Aminosäuren löst man zuvor in 4 ml Ameisensäure je mMol und versetzt die Lösung mit 20 ml Essigsäure. Von Polyaminosäuren bzw. heterocyclischen Säuren entsprechen je 1 ml 0,1 n Perchlorsäure: 7,310 mg *Lysin*, 12,015 mg *Cystin*, 13,212 mg *Asparagin*, 14,613 mg *Glutamin*, 11, 513 mg *Prolin* und 15,506 mg *Histidin*. — IV. *Peptide* lassen sich auf gleiche Weise bestimmen, indem man etwa 0,15 g in 1 ml Ameisensäure löst und der Lösung 40 ml Eisessig zufügt; ebenso kann der Gehalt an freien NH_2-Gruppen in Gemischen von Aminosäuren ermittelt werden. — V. *Casein und andere Proteide* (*Insulin*, *Edestin* u. a.): Man trocknet bei 50° C bis zur Gewichtskonstanz, löst etwa 0,2 g (genau gewogen) in 2 ml Ameisensäure, gibt nach und nach 20 ml Eisessig zu und titriert wie beschrieben. Das Original enthält mehrere Tabellen mit Titrationswerten von Aminosäuren, Peptiden und Proteinen, Vergleiche mit azotometrisch gewonnenen Werten und Titrationskurven.

[1] Ann. pharmac. franç. **18**, 404—423 (1960). Akad. Pharmacie, Paris (Frankreich). K. Söllner

Über die papierelektrophoretische Trennung einiger Aminosäuren von ihren Kupferkomplexen berichten M. Szwaj und M. Kański[1]. Auf 30 cm langen und 4 cm breiten Streifen von Whatman-Papier Nr. 4 lassen sich in 0,025 m Natriumtetraborat + 0,05 m Natronlauge, p_H 10, Ionenstärke 0,05 bei 6,6—10,2 V und 0,7 Milliamp./cm in 1,5 Std folgende Verbindungen und deren Kupferkomplexe gut trennen: *Glycin*, *Serin*, *Threonin*, *Asparagin*, *Glutamin*, *Asparaginsäure*, *Glutaminsäure*, *Lysin* und *Ornithin*. Auf der einen Hälfte des längsgeteilten Streifens stellt man die Ninhydrin- und auf der anderen eine Kupferreaktion an. Die Ergebnisse sind mit Abbildungen und Tabellen belegt.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 425—430 (1960). Biochem. Dep., Med. Akad., Lublin (Polen). E. Müller, Würzburg

Eine Methode zur Bestimmung von Tryptophan gibt J. Fischl[1] an. Sie beruht auf der bekannten Tatsache, daß Tryptophan mit Oxydationsprodukten der Essigsäure einen Farbkomplex bildet. Unter den vom Verf. ermittelten optimalen Bedingungen erhält man mit 5—250 µg Tryptophan reproduzierbare Werte, die mit denen bekannter Methoden übereinstimmen. — *Ausführung.* Zu 0,5 ml der Probe (mit 5—50 µg Tryptophan) gibt man unter jedesmaligem Mischen 2 ml Eisessig, 1,0 ml konz. Schwefelsäure, 1 Tr. gesättigte, wäßrige Kaliumpersulfatlösung (im Kühlschrank 2 Wochen haltbar) und 1 Tr. 5%ige Thioglykolsäurelösung in Eisessig. Nach 10—15 min mißt man die Extinktion zwischen 530 und 550 nm und ent-

nimmt die Werte aus einer Eichkurve. Diese stellt man her, indem man eine Tryptophanstandardlösung (siehe unten) mit Eisessig 1:10 verdünnt und Verdünnungsreihen mit 0—50 μg Tryptophan/2,5 ml Eisessig ansetzt und wie mit den Proben verfährt. Man kann auch gegen einen bekannten Ansatz messen. — *Tryptophanstandardlösung.* In einem 100 ml-Meßkolben löst man 100 mg Tryptophan in etwa 20 ml Eisessig, falls erforderlich unter leichtem Erwärmen, und füllt mit Eisessig zur Marke auf. (In dunkler Flasche in der Kälte aufbewahren; bei beginnender Dunkelfärbung zu verwerfen.)

[1] J. biol. Chemistry **235**, 999—1001 (1960). Chem. Lab., Govt. Hosp., Zifrin (Israel). E. Müller, Würzburg

Über die Bestimmung von Thyroxin im menschlichen Plasma mittels Papierelektrophorese berichtet R. P. Ekins[1]. Die vom Verf. ausgearbeitete Methode ist nicht so exakt wie das Doppelisotopenverdünnungsverfahren (^{14}C und ^{3}H) von K. Whitehead und D. Beale[2], eignet sich aber gut für Routineuntersuchungen im klinischen Labor. Die Methode beruht auf der bekannten Tatsache, daß das Thyroxin im Serum an das „Thyroxin bindende Protein" gebunden ist, dessen elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit bei p_H 8,6 zwischen den α_1- und α_2-Globulinen liegt. Setzt man einer Serumprobe mehr Thyroxin zu als vom „Thyroxin bindenden Protein" aufgenommen werden kann (das ist mehr als die 2—3fache physiologische Menge), so geht der Überschuß hauptsächlich an Albumin, das allerdings schon unter physiologischen Bedingungen Thyroxin bindet. Das zugesetzte Thyroxin ist mit ^{131}J markiert. Nach papierchromatographischer Trennung bestimmt man die Radioaktivität der beiden Proteinzonen (Albumin und „Thyroxin bindendes Protein"). Unter Vergleich mit angesetzten Standardproben läßt sich aus den verschiedenen Werten der Thyroxingehalt des Serums errechnen. Der Fehler beträgt 5—10%.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **5**, 453—459 (1960). Physics Dep., Middlesex Hosp. Med. School, London (England). — [2] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 710 (1959); vgl. diese Z. **177**, 397 (1960). E. Müller, Würzburg

Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von Glutathion in Erythrocyten geben T. D. Stevenson, B. L. McDonald und S. Roston[1] an. Es handelt sich um die Modifizierung der von G. L. Ellman[2] angegebenen Methode für den in Frage stehenden Zweck. Diese Methode beruht auf der Beobachtung, daß *bis-(p-Nitrophenyl)-disulfid* mit Mercaptanen das gelb gefärbte Nitrobenzolthiolanion bildet, dessen Konzentration sich spektrophotometrisch bei 412 nm bestimmen läßt[2]. Unter Einhalten der ausführlich angegebenen Versuchsbedingungen läßt sich in 2 ml Gesamtblut unter Berücksichtigung des Hämatokritwertes das Glutathion in den Erythrocyten bestimmen. Die Ergebnisse stimmen mit denen der Nitroprussidmethode von R. R. Grunert und P. H. Phillips[3] gut überein.

[1] J. Lab. clin. Med. **56**, 157—160 (1960). Dep. Med., Univ. Louisville School Med., Louisville, Ky. (USA). — [2] Arch. Biochem. Biophysics **74**, 443 (1958). — [3] Arch. Biochem. Biophysics **30**, 217 (1951); vgl. diese Z. **135**, 394 (1952).
E. Müller, Würzburg

Den β-Lipoproteingehalt in Blutserum bestimmt M. Ledvina[1] turbidimetrisch nach Zugabe von Heparin. Zu 2 ml einer 0,025 m Calciumchloridlösung gibt man 0,2 ml Serum, schüttelt, versetzt mit 0,04 ml einer 1%igen Heparinlösung und schüttelt wieder. Nach genau 4 min wird die scheinbare Extinktion der trüben Lösung unter Verwendung eines Rotfilters (Pulfrich-Photometer, Filter S 72) bestimmt. An Hand einer Eichkurve läßt sich daraus der Gehalt an β-Lipoprotein

berechnen. Zur Darstellung reiner β-Lipoproteine — um die Eichkurve aufstellen zu können — werden 100 ml Serum mit 1000 ml Wasser verdünnt und mit 25 ml 1 m Calciumchloridlösung sowie 3 ml 5%iger Heparinlösung versetzt und gekühlt. Nach 30 min zentrifugiert man die Lösung 45 min (3000 U/min) und dekantiert vom Bodensatz ab. Dieser wird mit 20 ml einer 5%igen Kochsalzlösung versetzt und erneut zentrifugiert, wobei sich vorhandene Verunreinigungen absetzen. Man trennt davon ab, versetzt mit 150 ml Wasser und fällt erneut durch Zugabe von 5 ml 1 m Calciumchloridlösung. Man kühlt $^1/_2$ Std und zentrifugiert den Niederschlag 45 min lang (3000 U/min). Diese Operation wird wiederholt. Die ausgefallenen Niederschläge werden in 15 ml 5%iger Kochsalzlösung gelöst und 48 Std gegen Wasser bei 2° C dialysiert (Cellophanmembrane). Das Dialysat wird dann lyophilisiert. Verf. hat mit Hilfe dieser Methode den β-Lipoproteingehalt im Serum von Menschen in Abhängigkeit von Alter und Geschlecht untersucht und findet beträchtliche Unterschiede für die verschiedenen Altersstufen bei Männern und Frauen.

[1] Lab. Delo **6**, Nr. 3, 13—17 (1960) [Russisch]. Bezirks-Krankenhaus, Gottwaldov (ČSSR). H. Wunderlich

Über die Bestimmung der Gesamtphosphatide in der Cerebrospinalflüssigkeit berichten W. W. Tourtellotte, F. M. Parker und R. N. De Yong[1]. Die Methode beruht auf der Tatsache, daß die Lipoide bei der Eiweißfällung mit fallen[2]. Den Niederschlag wäscht man frei von säurelöslichem Phosphor, extrahiert die Lipoide mit alkoholischer Acetatlösung und bestimmt den Phosphor darin nach feuchter Veraschung mit der Molybdatmethode bei 820 nm. Fällen, Waschen und Extraktion erfolgt nach[3]. Bei exaktem Einhalten der einzelnen sehr ausführlichen Vorschriften erhält man reproduzierbare Werte ($\pm$ 5%).

[1] J. Lab. clin. Med. **52**, 491—495 (1958). Dpt. Neurology, Univ. Hosp. und Neurology Res. Lab., Kresge Med. Res. Building, Univ. Michigan Med. School, Ann Arbor, Mich. (USA). — [2] Lowry, O. H., N. R. Roberts, K. Y. Leiner, M.-L. Wu u. A. L. Farr: J. biol. Chemistry **207**, 1 (1954). — [3] Tourtelotte, W. W., A. J. Vander, B. A. Skrentny u. R. N. De Yong: J. Lab. clin. Med. **52**, 481 (1958); vgl. diese Z. **169**, 393 (1959). E. Müller, Würzburg

Eine Methode zur fermentativen Bestimmung von Galaktose-1-phosphat in Erythrocyten geben H. N. Kirkman und E. S. Maxwell[1] an. Es handelt sich um eine Modifikation der Methode von E. P. Anderson, H. M. Kalckar, K. Kurahashi und K. J. Isselbacher[2], mit der man Galaktose-1-phosphat-Uridyltransferase in menschlichen Erythrocytenhämolysaten nachweist. Inaktivität oder Fehlen dieses Enzyms ist ein Zeichen für Galaktoshämie. Verff. modifizieren das Verfahren so, daß man Galaktose-1-phosphat in den Erythrocyten bestimmen kann, dessen Konzentration in den Blutkörperchen ein empfindlicher Indicator für die bei Galaktoshämie sehr gefährliche Zufuhr von Galaktose mit der Nahrung ist. Durch Zusatz von normalem Erythrocytenhämolysat kommt die bei der in Frage stehenden Krankheit fehlende obige Transferase in den Ansatz. Es stellt sich folgendes Gleichgewicht ein: Galaktose-1-phosphat + Uridindiphosphoglucose $\rightleftarrows$ Glucose-1-phosphat + Uridindiphosphogalaktose. Nach der Gleichung Uridindiphosphoglucose + 2 DPN $\rightarrow$ Uridindiphosphoglucuronsäure + 2 (DPNH + H^+) wertet man bei 340 nm in bekannter Weise aus. Der Fehler beträgt $\pm$ 1,7 mg/100 ml oder weniger. Änderungen gegenüber [2] sind genau beschrieben.

[1] J. Lab. clin. Med. **56**, 161—166 (1960). Nat. Inst. Health, Nat. Inst. Arthritis Metabolic Diseases, Dpt. Health. Educat. Welfare, Bethesda, Md. (USA). — [2] J. Lab. clin. Med. **50**, 469 (1957). E. Müller, Würzburg